# ENCYCLOPÉDIE
# CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

## M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique



PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, Ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; M. BOURGEOIS, prép. du cours de chimie organique au Muséum
BOURGOIN, profes. à l'École de pharm.; BOUTAN, ingén. des Mines; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
An. CARNOT, directeur des études de l'École des mines; CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié
CLÈVE, professeur à l'Université d'Upsal; CUMENGE, ingénieur en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBIZE, ingénieur des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, directeur des teintures des manuf. de l'État; DEHÉRAIN, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX prof. à l'Instit. agronom.; DUPRÉ, s.-dir. du labor. municipal; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; De FORCRAND, docteur ès sciences; FUCHS, ing. en chef des Mines
GARNIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Nancy.
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; GUNTZ, docteur ès sciences
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; HERSEL, ingénieur civil des Mines
JOANNIS, docteur ès sciences; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LAMBLING, chef des travaux chimiques à la Faculté de médecine de Nancy.
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, répétit. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGOTTET, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz: MARGUIN, anc. élève de l'École polyt.
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; MEUNIER (Stanislas), aide natur. au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des arts et métiers; NIVOIT, profes à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; OGIER, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal: PARMENTIER, profes. de la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; PERSOZ fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à l'École supérieure de pharmacie de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VERNEUIL, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc.

## TOME X. — APPLICATIONS DE CHIMIE ORGANIQUE

# ANALYSE CHIMIQUE DES VÉGÉTAUX

Par le Dr G. **DRAGENDORFF**, Professeur à l'université de Dorpat
Traduit de l'allemand avec autorisation de l'auteur et annoté
Par **F. SCHLAGDENHAUFFEN**, Prof. à l'École supér. de pharmacie de Nancy.

PARIS
Vve Ch. DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
**49, Quai des Augustins, 49**
1885

# PRÉFACE

L'étude des végétaux, au point de vue chimique, semble n'avoir attiré jusqu'à présent qu'un nombre très restreint de travailleurs.

Dans les laboratoires des facultés des sciences, on s'intéresse plus spécialement à la chimie minérale ou à la chimie organique pure, et dans ceux des facultés de médecine ou des cliniques des hôpitaux, on donne, non sans raison, la préférence aux recherches de chimie physiologique et pathologique. Ce n'est que dans les laboratoires de quelques rares officines ou dans ceux de nos stations agronomiques que l'on s'occupe avec intérêt de questions de cette nature. Cependant comme l'analyse immédiate des plantes se rattache d'une manière intime à la botanique, à la matière médicale et à la thérapeutique, elle mériterait d'être étudiée avec plus de soin qu'elle ne l'a été présentement.

On compreud jusqu'à un certain point l'abandon de cette sorte de travaux, puisqu'il n'existe pour ainsi dire pas d'ouvrages spéciaux pouvant servir de guide à ceux qui désireraient s'en

occuper. Et quoique Pelletier et Caventou, Boussingault, Fremy, Payen, Hesse et Geiger, Wiggers et tant d'autres aient depuis longtemps ouvert la voie de ce genre de recherches par leurs mémorables découvertes, ces grands maîtres ne nous ont pas laissé de manuels spéciaux de chimie végétale aussi complets que ceux de H. Rose, de Frésénius, de Gerhard et Chancel pour la chimie minérale, ou ceux de Hoppe-Seyler, de Gorup-Besanez et de Gautier pour la chimie physiologique et pathologique.

Un traité d'analyse chimique des végétaux s'imposait donc tout naturellement.

M. Dragendorff, professeur à l'université de Dorpat, bien connu par son *Traité des substances médicamenteuses actives* et son *Manuel de toxicologie*, vient de combler cette lacune en condensant dans un livre peu volumineux les résultats de ses nombreuses recherches.

Ce nouveau Traité comprend l'analyse qualitative et quantitative des végétaux et donne les méthodes les plus avantageuses pour l'extraction de leurs principes actifs et leur dosage.

En le publiant, l'auteur ne prétend pas avoir créé un chef-d'œuvre, car, dans sa grande modestie qui égale sa haute compétence scientifique, il en révèle lui-même les imperfections.

Très honoré d'avoir obtenu de l'éminent chimiste l'autorisation de traduire cet ouvrage, nous le présentons aujourd'hui au public savant sans rien changer à l'original. Nous espérons qu'il sera apprécié en France à sa juste valeur,

comme il l'a été en Allemagne et en Angleterre, et que pharmaciens et industriels, aussi bien qu'étudiants des laboratoires du haut enseignement y puiseront des indications précieuses pour leurs recherches.

Durant le temps que nous avons consacré à ce travail, M. Dragendorff a bien voulu nous faire parvenir des annotations qui n'existent par conséquent pas dans le texte allemand et que nous avons mises entre parenthèses (). Quant aux notes et additions particulières du traducteur, elles se trouvent en partie à la fin du traité et en partie entre crochets [ ] intercalées dans le texte.

F. SCHLAGDENHAUFFEN.

Nancy, 15 octobre 1885.

# ANALYSE CHIMIQUE

# DES VÉGÉTAUX

---

## INTRODUCTION

§ 1. — L'analyse chimique qualitative et quantitative des végétaux est un des sujets les plus difficiles à traiter.

L'examen des variétés si considérables de plantes, la recherche du grand nombre de leurs principes constitutifs et la différenciation de leurs caractères les plus saillants, sans compter la détermination des composés nouveaux que l'on parvient à extraire des végétaux, découverts journellement par les explorateurs des pays lointains, sont autant de difficultés qui se présentent au chimiste dans ses patientes recherches. Ajoutons encore celles qui résultent de l'obligation d'avoir à isoler les principes constitutifs avant de les spécifier ou de les doser. Mais ces opérations, à la fois longues et délicates, ne sont pas toujours nécessaires ou réalisables dans l'analyse minérale ; il suffit, dans ce cas, de reconnaître les éléments qui entrent dans la composition des sels, ou tout au plus d'indiquer les combinaisons les plus simples qui font partie de la constitution de tel ou tel minerai avant de procéder à leur dosage. Un dernier écueil inhérent à notre sujet, contre lequel il est difficile de lutter, c'est la décomposition rapide des principes organiques, leur dédoublement ou leur transformation, sous l'influence d'agents variés, dont il est presque impossible de préciser la nature.

Dans l'analyse minérale, au contraire, rien de pareil, point de surprises inattendues. La marche méthodique d'une opération, suivie exactement dès le début, conduit à des résultats aussi certains que rigoureux.

De ce que l'analyse des végétaux présente des difficultés réelles, s'ensuit-il qu'elles soient insurmontables et qu'on ne puisse en triompher ? Evidemment non ; mais pour y arriver, il importe de faire de sérieux efforts. En entrant dans cette voie nouvelle le travailleur zélé pourra enrichir la science de faits nou-

veaux et fournir à la botanique, de même qu'à la chimie pure, à la médecine, à la pharmacie, à la diététique et à l'agriculture des données importantes, tant au point de vue scientifique que pratique.

En réunissant dans ce traité, sous une forme didactique, les méthodes de recherches actuellement connues, nous espérons pouvoir mettre sous les yeux des jeunes savants qui désirent s'occuper de l'étude chimique des plantes, les éléments nécessaires pour se livrer avec succès aux travaux de cette nature.

Nous avons le ferme espoir de pouvoir prouver que nos méthodes d'analyse des principes végétaux ne le cèdent en rien à celles dont on fait usage dans l'analyse minérale, et, bien plus, que les résultats obtenus sont suffisamment précis pour nous permettre de fixer la constitution chimique des végétaux avec plus de certitude que celle que peut fournir l'analyse minérale pour la constitution des minéraux. S'il s'agit, en effet, de déterminer les éléments qui entrent dans la composition d'un granit, la marche générale de l'analyse chimique nous montre la manière de procéder ; quant à la fixation des proportions relatives des espèces minérales que le granit renferme, elle nous abandonne aux hypothèses les plus hasardeuses.

Dans l'étude chimique des plantes, au contraire, cet arbitraire n'existe pas, puisque nous employons dès le début des opérations des véhicules de nature diverse, qui, en raison de leur pouvoir dissolvant variable, nous permettent d'isoler successivement tous les principes, quelque nombreux ou complexes qu'ils puissent être.

§ 2. — Le but de ce traité consiste :

A donner une méthode d'analyse qualitative et quantitative d'une plante dont la constitution chimique est connue, ou encore, à indiquer la manière d'effectuer l'analyse d'un végétal nouveau ;

En second lieu, à tracer la marche à suivre pour l'étude spéciale de l'un ou l'autre des principes constitutifs les plus importants que l'on rencontre dans les végétaux.

Inutile de dire que l'analyse microchimique nous permettra d'étudier la localisation des divers principes contenus dans les tissus.

Nous n'envisagerons pas notre sujet, dans ces recherches préliminaires, au point de vue de l'analyse qualitative et quantitative, mais nous rangerons les parties constitutives des plantes de façon que toutes les substances, capables d'être isolées par des réactifs communs, se trouvent renfermées dans un même groupe, que, pour plus de clarté, nous subdiviserons en d'autres plus spéciaux.

Nous consacrerons la seconde partie de l'ouvrage à l'étude des propriétés caractéristiques des corps renfermés dans ces divers groupes, ainsi qu'à celle des méthodes spéciales pour la détermination de chacun d'eux, de manière à former un tout complet, à éviter des répétitions inutiles, et à faciliter des analyses dont les résultats ne peuvent être prévus *à priori*.

§ 3. — Depuis que l'on s'occupe de l'analyse des plantes, on a toujours admis, comme principe essentiel, de faire la séparation de leurs parties constitutives, de préférence au moyen de dissolvants. Nous nous conformons à cet usage,

qui, a donné maintes fois de bons résultats. Nous partageons aussi l'opinion de ceux qui recommandent de n'employer, autant que possible, que des liquides neutres. Mais nous ne suivrons pas les errements d'un certain nombre de nos prédécesseurs (1).

Nous augmenterons le nombre des dissolvants, et nous varierons l'ordre de leur emploi : conditions qui exercent, comme nous le verrons, une grande influence sur la valeur de l'analyse.

Il résulte de ce qui précède que les points nouveaux dont nous aurons à entretenir nos lecteurs, se rapportent principalement à l'action des dissolvants. Mais avant d'aborder notre méthode de recherches, nous exposerons dans un chapitre spécial, les règles générales de l'analyse des parties constitutives des plantes.

(1) Voir Rochleder, *Anleitung zur Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen* (Würtzburg, 1858). — Wittstein, *Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzentheilen* (Nördlingen, 1868). — Mueller, *The organic constituents of plants and veget. substances and their chem. analysis* (Melbourne, 1878). — Arata, *Guja parael Analysis immediato de los Vegetales* (Buenos-Aires, 1869). — Parson, *Amer. Chem. Journ. of vol.* I, n. 6.

# MARCHE A SUIVRE DANS LA RECHERCHE DES PRINCIPES CONSTITUTIFS LES PLUS IMPORTANTS DES VÉGÉTAUX

## I

### OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES. DESSICCATION ET DÉTERMINATION DES CENDRES

§ 4. — Le chimiste a le plus souvent à s'occuper de l'analyse de plantes sèches, ou de parties de plantes renfermant plus ou moins d'humidité, absorbée au contact de l'air en raison de l'hygroscopicité des tissus. Nous conseillons, dans ce cas, de ne consacrer qu'une petite quantité de matière à la *détermination de l'eau hygroscopique* et de ne pas dépasser 110°, température suffisante pour cette opération. Inutile de procéder, à cet effet, à la dessiccation de la totalité de la matière, destinée aux recherches ultérieures, puisqu'entre 100 et 110° un certain nombre de principes, facilement décomposables, sont altérés dans leur constitution chimique. Il suffira d'employer une petite quantité de matière, 2 à 5 grammes, de la chauffer à la température indiquée jusqu'à ce que les pesées successives n'indiquent plus de perte de poids, et de ramener par le calcul, à la substance supposée sèche, les résultats ultérieurs de l'analyse (1).

La matière, qui a servi à déterminer la proportion de substance sèche, peut être conservée pour le dosage total des cendres.

§ 5. — Lorsque la plante ou la partie de plante est *fraiche*, il est bon, le plus souvent, de la soumettre à une dessiccation préalable. Cette opération est surtout utile, dans le cas où il s'agit d'analyse quantitative; elle est même nécessaire, quand on se propose d'effectuer des traitements avec l'éther de pétrole,

(1) Hugo Schulz (*Landw. Versuchsstat*, B. 9, p. 213), et Gawalovski (*Zeitschr. für Anal. Chemie*, t. XIII, p 267, 1874), ont décrit des appareils spéciaux pour le dosage de l'eau hygroscopique dans les plantes. Pour déterminer la proportion de matière sèche dans les fruits renfermant du sucre, pommes, etc., Tschaplowitz (*Ib.* t. XIX, 1880, p. 243), recommande de les couper en tranches, de les épuiser par l'alcool absolu mélangé de 10-20 p. 100 d'éther, de dessécher la matière à 100-110°, et d'ajouter à leurs poids celui du résidu d'évaporation de l'extrait, séché à 85-90°. — Reichbauer (*Jahresb. f. Pharm.*, 1867, p. 8), Schoonbroodt (*Ib.* 1869, p. 9). Ce dernier travail jette un jour nouveau sur la diversité des résultats obtenus, selon que la matière est fraîche ou sèche, desséchée lentement ou rapidement.

l'éther, l'alcool et d'autres dissolvants. Là encore, on fera bien de conserver une petite quantité de matière à la détermination exacte de l'humidité, en ayant soin de porter la température très lentement à 100-110°. La majeure partie de la substance devra être desséchée, autant que possible, à une température inférieure à 30°; l'opération sera terminée aussitôt que la matière pourra être pulvérisée. Si les tissus retiennent encore de l'eau hygroscopique, on pourra la déterminer en opérant sur une petite portion de matière. Il faut éviter de diviser les fruits, les racines spongieuses, etc., en fragments trop petits, et de conserver entières les feuilles de consistance moyenne ou médiocrement charnues. Nous recommandons, en outre, de faire les incisions etc., de manière à ne pas trop dépouiller le tissu cellulaire, afin de ne pas faciliter l'altération des principes constitutifs par l'action de l'air. Si une substance est très riche en sucre, il convient de ne pas dessécher les parties destinées au dosage de ce principe immédiat, mais de les employer à l'état frais; il en est de même des substances très riches en huiles essentielles, ou renfermant des principes âcres volatils, etc. Nous montrerons plus loin que ces principes peuvent être souvent isolés et dosés dans les plantes fraîches. Il va sans dire que le poids de ces matières devra être rapporté à celui de la plante préalablement desséchée.

§ **6.** — Il importe beaucoup que la matière destinée aux dosages ne soit employée qu'à l'état de *poudre très fine et uniformément mélangée*; car si elle est pulvérisée trop grossièrement, il en résulte des erreurs graves. Les dosages d'huiles, exécutés au moyen de l'éther de pétrole ou de l'éther, diffèrent souvent de plusieurs centièmes, selon que les véhicules, par suite de leur action sur la matière pulvérisée, pénètrent entièrement dans l'intérieur des cellules ou n'agissent qu'à la surface de la poudre. Quoiqu'il soit souvent très difficile de réduire un tissu en poudre impalpable, nous conseillons de n'entreprendre l'analyse qu'après cette première opération faite avec le plus grand soin. Quant aux substances très dures, semences, etc., il convient de les faire sécher complètement à 100-110°, avant de les pulvériser. La semence de café, par exemple, se laisse réduire par ce moyen en poudre très fine, surtout si l'on a soin de se servir d'un mortier d'agate, et d'ajouter une quantité déterminée de verre pilé ou de sable, préalablement lavé à l'acide chlorhydrique.

D'autres fois il est bon de diviser les substances dures à l'aide de la râpe, avant de procéder à leur pulvérisation. On peut employer ce même moyen pour les substances coriaces ou celles qu'on veut analyser à l'état frais. Les matières chargées de corps gras sont soumises à une première extraction à l'éther de pétrole, etc., puis desséchées à nouveau, pulvérisées et soumises à une seconde extraction.

§ **7.** — Quant à la détermination de la *proportion totale des cendres*, qu'il est d'usage de faire dans l'analyse des plantes, on peut, le plus souvent, s'en tenir aux méthodes universellement connues. Les parties végétales très difficiles à incinérer sont abandonnées après leur carbonisation au refroidissement, puis pulvérisées aussi finement que possible, et enfin chauffées dans un fort courant d'air ou dans un fourneau de Hempel.

Si l'incinération est incomplète à cause de la présence des sels facilement

fusibles, on mélange la masse refroidie avec son poids de nitrate d'ammoniaque, et l'on recommence l'opération. On peut aussi mélanger la masse charbonnée avec une quantité déterminée de peroxyde de fer et continuer la calcination (1).

Le poids des cendres étant connu, on détermine la quantité d'*acide carbonique* qu'elles renferment. Ce dernier n'est d'ailleurs que le résidu du poids de la calcination de substances organiques dont la quantité sera déterminée ultérieurement. Il est bon d'examiner si les cendres renferment ou non du sable, et, dans le cas où l'on ne veut pas faire leur analyse complète, d'y doser tout au moins l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et la potasse (V. § 82).

## II

### RECHERCHE DES MATIÈRES SOLUBLES DANS L'ÉTHER DE PÉTROLE. HUILES ESSENTIELLES ET CORPS GRAS, CIRE, ETC., ETC.

§ 8. — Nous avons introduit dans l'analyse végétale l'emploi de l'*éther de pétrole*, en raison de l'action dissolvante considérable de ce véhicule pour la plupart des huiles éthérées et grasses, à l'exclusion des résines et des substances analogues qui se dissolvent aussi facilement dans l'éther ordinaire que les précédentes. Ce moyen nous permet d'arriver le plus souvent à une exactitude plus grande que l'emploi de l'éther, lorsqu'il s'agit de doser les huiles essentielles et les corps gras. Notre dissolvant présente sur l'éther ordinaire un autre avantage: c'est celui de ne point coaguler les substances albuminoïdes solubles. Celles-ci, d'ailleurs, ne pouvant être exactement dosées qu'en l'absence des matières grasses, on peut réserver, à cet effet, une partie ou la totalité du résidu, épuisé par l'éther de pétrole.

L'extrême volatilité de notre dissolvant contribue au succès de cette première opération. Aussi faut-il le purifier par plusieurs distillations fractionnées, et le débarrasser des liquides dont le point d'ébullition est supérieur à 45°. Pour lui enlever les produits odorants, on le distille de préférence sur du saindoux.

§ 9. — Nous avons vu, § 6, qu'il était nécessaire de réduire en poudre impalpable les parties de plantes qui doivent être soumises à l'action de l'éther de pétrole. Pour l'*extraction*, on choisit un vase cylindrique étroit, bien bouché à l'émeri; on emploie une quantité exactement connue de dissolvant, cinq à dix fois le poids de la substance, soit 5 à 10 cc. par gramme de matière. Aussitôt après l'addition du véhicule, on tare le vase, ou, s'il est gradué, on indique le niveau du liquide. Après une macération de huit jours, pendant laquelle on agite fortement, à plusieurs reprises par jour, on peut, avant de continuer l'analyse, remplacer l'éther de pétrole perdu par évaporation. Cette précaution permettra de n'évaporer plus tard qu'une portion déterminée de l'extrait; le poids du résidu fera

(1) Bornträger (*Zeitschr. f. Anal. Chemie.*, t. XVII, p. 440, 1878).

connaître, par le calcul, le poids total de la matière dissoute (1). Il arrive souvent que la liqueur se clarifie par le repos d'une manière si complète, que sa filtration devient inutile; on soutire alors directement, à l'aide d'une pipette, un volume déterminé de l'extrait, on le fait évaporer et on pèse le résidu (2). Cette modification du procédé est surtout avantageuse lorsque la substance à analyser renferme une huile éthérée. Car, ce qui importe le plus dans ce cas, c'est d'éviter les lavages et, en général, tout ce qui augmente la dilution de l'extrait. Si la filtration et le lavage sont inévitables, il va de soi qu'on se servira d'un entonnoir bien rodé sur le bord et couvert.

L'évaporation d'un extrait, chargé de matière grasse, ne peut se faire ni dans des capsules de porcelaine ou de platine, ni dans des verres de montre : l'action moléculaire des parois serait une cause de pertes. Les petits verres de Bohême, à parois droites cylindriques, bien rodés sur le bord et recouverts d'une plaque de verre dépoli sont préférables. S'il y a lieu de craindre la résinification rapide d'une huile, on évapore l'extrait dans un ballon taré, plongé dans l'eau chaude et traversé par un courant d'acide carbonique (V. § 138). Si l'extrait renferme une huile éthérée, on peut se servir à la rigueur de capsules plates superposées, serrées l'une contre l'autre par des pinces, qu'on porte sur la balance et qu'on place, pendant l'évaporation, dans une autre capsule plus grande. Mieux vaut cependant avoir recours aux verres de Bohême.

**§ 10.** — S'agit-il de parties fraîches de *plantes aromatiques*, on peut les analyser, comme il a été dit § 5, sans dessiccation préalable (3).

Après avoir bien trituré ces matières, on les porte dans un petit appareil à déplacement et on les traite d'abord par de l'éther de pétrole ou de l'éther (qui paraît même préférable dans ce but) pour déplacer l'eau de végétation, puis par de l'eau, afin de déplacer le premier dissolvant. On recueille les liquides dans une burette graduée, munie d'un robinet en verre; on les abandonne au repos jusqu'à séparation de deux couches; on note exactement le volume du dissolvant et on en soutire une portion pour l'évaporer (V. § 22 et suiv.).

### Recherche des matières grasses.

**§ 11.** — Considérons d'abord le cas plus simple où l'éther de pétrole n'a dissout que de la *matière grasse*, sans huile essentielle. Lorsque l'extrait n'est que peu ou point coloré, et que son résidu, obtenu à la température ambiante, ne

(1) Ce calcul est entaché d'une légère erreur, résultant de l'augmentation de volume, due à la dissolution de l'huile, mais généralement négligeable. On peut en tenir compte néanmoins, si l'on veut, après la pesée du résidu huileux, sachant que le poids spécifique des huiles grasses est compris entre 0,91 et 0,925.

(2) Lorsque l'extrait ne se clarifie pas par le repos, ce qui arrive assez souvent dans le traitement des semences, la filtration est indispensable; on soutire par la pipette une certaine quantité du liquide, on la filtre et on lave à l'éther de pétrole le filtre et la douille de l'entonnoir (extérieurement). Ce procédé est préférable à celui qui consiste à filtrer d'abord tout l'extrait, et d'en prendre ensuite une portion pour la faire évaporer.

(3) Voir la *Diétheralyse* de Legrip (*Union pharm.*, t. VI, p. 65, 1876).

répand pas d'odeur aromatique au moment où le dissolvant est entièrement volatilisé, on peut affirmer l'absence d'huile essentielle. La présence de la matière grasse se reconnaît à ce qu'une goutte de l'extrait, mise à évaporer sur du papier, laisse une tache graisseuse, assez uniformément répandue sur toute la surface.

L'*examen microscopique* d'une portion de plante permet de reconnaître la graisse sous la forme de gouttelettes très réfringentes, solubles dans l'éther de pétrole, l'éther, le sulfure de carbone, et saponifiables par une solution étendue de soude caustique. Dans le cas où la plante est fraîche, il faut avoir soin de traiter préalablement la préparation par une quantité suffisante d'eau. Or, comme le sucre et ses congénères peuvent dissoudre l'huile, un excès d'eau suffit pour la remettre en liberté. D'où il suit que l'huile contenue dans les cellules des plantes fraîches, maintenue en dissolution par les hydrates de carbone, peut devenir visible et se séparer par addition d'eau. Il importe de se rappeler cette propriété particulière des graisses, lorsque l'objet soumis à l'examen microscopique est constitué par du suc de plantes fraîches, ou par un extrait aqueux très concentré.

Dans le cas qui nous occupe, on détermine la *proportion totale* des graisses en se servant du résidu d'évaporation d'une portion connue de l'extrait, ou de l'extrait tout entier; on le maintient à la température de 100° jusqu'à production d'un poids constant. Nous reviendrons plus loin, § 120, sur le dosage des graisses, et en particulier sur les appareils destinés à cet usage (V. § 36).

Il faut avoir soin de conserver le résidu précédemment obtenu, dans le but de constater tout d'abord s'il se fige lentement, en partie ou en totalité. On essayera ensuite sa solubilité dans l'alcool absolu, dans l'alcool à 95°, à 90° etc., et l'on verra s'il est possible d'en isoler des acides gras libres, de la cholestérine, des principes résineux, du caoutchouc, etc. (V. §§ 125, 126, 127 et 130). On constatera ensuite sa saponification plus ou moins facile, la consistance molle ou dure du savon, sa coloration et la production de la glycérine (V. § 13). On observera enfin sa résinification plus ou moins difficile par suite de l'expositition à l'air (§ 121), et l'on déterminera ses températures de fusion et de solidification, (V. § 17).

§ **12.** — Dans le but de connaître la *composition de la graisse*, il faut s'en procurer une assez forte quantité, soit au moyen de l'extraction simple, soit à l'aide de l'expression suivie d'extraction, selon la nature de la plante et sa plus ou moins grande richesse en huile. Il importe de mélanger intimement les produits de ces opérations préliminaires.

Une première portion de cette graisse pourra être employée à effectuer quelques *réactions qualitatives*. Si elle est liquide à la température ordinaire, on essayera sa solidification par l'action de l'acide azoteux. Dans le cas où le mélange durcit, l'expérience démontre la présence de l'acide oléique (§§ 19 et 130) ou d'une substance peu différente, capable d'être trransformée en élaïdine (§ 112). Il est probable qu'on n'observera dans ce cas qu'une faible élévation de température, en mélangeant l'huile avec 1/5 de son volume d'acide sulfurique concentré; tandis que, dans les mêmes circonstances, l'acide linoléique épaissi (§ 130), ou ses congénères, dégagent ordinairement des quantités notables de chaleur (V. § 123).

Comme contre-épreuve, on répétera ces essais sur des quantités égales d'huile de lin, d'amandes douces ou d'huile d'olives. On observera aussi, s'il y a lieu, la coloration de l'huile dès l'addition des premières gouttes d'acide sulfurique; et l'on répétera l'essai avec l'acide phosphorique sirupeux, dont on ajoutera quelques gouttes à une petite portion d'huile. On étudiera encore l'action du chlorure d'antimoine sirupeux, celle de l'acide nitrique d'une densité de 1,3 (1/3 vol. — 1 vol.), seul ou mélangé d'un peu de sucre pulvérisé. On emploiera des solutions concentrées de bisulfure de calcium, de borax, de chlorure de chaux (V, § 124), et l'on verra enfin si l'huile, bouillie avec l'oxyde de plomb, se transforme plus ou moins facilement en emplâtre de consistance molle ou dure, soluble ou non dans l'éther.

Si la graisse est solide à la température ordinaire, on en liquéfie une certaine portion qui servira aux essais précédemment indiqués. On constatera sa solubilité plus ou moins facile dans l'éther, et la température à laquelle une solution, faite à chaud dans 2 p. 100 d'éther, laisse déposer un produit solide.

Si le mélange des graisses, abandonné pendant plusieurs jours à la température ambiante, se solidifie en partie, on sépare la portion figée d'avec celle qui est restée liquide, par une filtration suivie d'expression, et on l'examine à part.

§ **13.** — Les graisses naturelles sont presque toujours des *mélanges* de divers glycérides ou d'éthers composés. Pour trouver la nature de *leurs principes constitutifs*, il est nécessaire d'en saponifier des quantités considérables (250, 500, 1000 grammes) par de la soude caustique, d'une densité de 1,25 à 1,3. Le savon qui en résulte, maintenu longtemps au bain-marie, puis dissous dans l'eau, est précipité ensuite par une addition de sel marin. Cette dernière opération se fait le plus avantageusement dans une grande éprouvette, maintenue au bain-marie et abandonnée ensuite au refroidissement. Une quantité déterminée du liquide *aqueux* qui constitue la couche inférieure est concentrée au bain-marie, ou plutôt à la température de 70-80°, en consistance sirupeuse. On traite par de l'alcool absolu, ou mieux par un mélange de 3 volumes d'alcool absolu et de 1 à 2 volumes d'éther, afin d'enlever la *glycérine*, mise en liberté. Ce composé se présente, après l'évaporation du dissolvant, sous la forme d'un liquide à saveur sucrée, sans action sur la lumière polarisée ; il produit de l'acroléine lorsqu'on le chauffe avec du bisulfate de potasse en poudre. Pour isoler toute la glycérine et la peser, on redissout à plusieurs reprises le savon dans l'eau et on le précipite après chaque opération par du sel. Quoique ce dosage ne soit pas exempt d'erreurs, il permet néanmoins d'arriver à une première approximation (V. § 128).

[Pour arriver au dosage de la glycérine, David (1) saponifie la matière grasse au moyen de la baryte. A cet effet, il ajoute 65 grammes d'hydrate de la base à 100 grammes de graisse fondue, remue fréquemment le mélange jusqu'à élimination complète de l'eau de cristallisation, puis traite le produit de la réaction par 80$^{cc}$ d'alcool à 95° et abandonne le tout au repos quand la saponification est complète. Plus tard, il chauffe avec un litre d'eau distillée, décante le savon barytique, le lave à plusieurs reprises à l'eau distillée et concentre les liqueurs. Il

(1) *Compt. rend.*, t. XCIV, p. 1477.

précipite l'excès de baryte au moyen d'acide sulfurique et, dans le cas où cet acide se trouve dans la liqueur en léger excès, l'élimine à son tour par du carbonate de baryte. Il évapore la solution, la réduit à 30$^{cc}$, détermine la densité du liquide refroidi à 15° et calcule, d'après cela, la proportion de glycérine mise en liberté].

Quant au savon barytique, il sert ultérieurement à fixer la nature des acides gras, après décomposition préalable par l'acide chlorhydrique.

§ **14.** — Les graisses solides, notamment celle que l'on désigne plus communément sous le nom de *cire végétale*, peuvent, au lieu du radical glycéryle, renfermer ceux du *cétyle*, du *cérotyle* ou du *mélissyle*. Leur saponification est bien plus difficile que dans le premier cas; elle fournit, outre le savon, une solution de l'alcool correspondant. Un pareil mélange d'alcoolat et de savon, décomposé par une solution de chlorure de baryum, laisse le plus souvent déposer un savon barytique, insoluble dans l'alcool ou dans l'éther. Les alcools cétylique, cérotique et mélissique, mis en liberté, peuvent être dissous par l'éther. On peut aussi, en l'absence de l'acide oléique, précipiter la solution de savon par l'acétate de plomb, faire sécher le mélange et extraire l'alcool mélissique (V. §§ 126 et 129) au moyen de l'éther. La nature particulière de l'alcool ainsi séparé, peut être fixée ultérieurement soit à l'aide de son point de fusion (V. § 17) ou de l'analyse élémentaire (V. § 129).

La *cire végétale* est généralement soluble dans l'alcool absolu bouillant, et se sépare de nouveau par l'addition d'une petite quantité d'eau ou après évaporation de l'alcool, plus rapidement que les résines (§ 145).

§ **15.** — Pour rechercher la nature des *acides* contenus dans les graisses, on décompose le savon, obtenu d'après § 13, par de l'acide chlorhydrique, à chaud, en excès. Le mélange des acides gras, mis en liberté, est séparé du liquide aqueux et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau. Si l'odeur indique la présence d'un *acide gras volatil*, on procède tout d'abord à sa séparation. A cet effet, on distille le mélange avec de l'eau, on sature le produit de l'opération par de la soude caustique et on le concentre par évaporation. On décompose ensuite le résidu salin par l'acide chlorhydrique, et on sépare l'acide gras du liquide aqueux. On peut, dans ces circonstances, avoir affaire aux acides valérianique, caproïque, caprylique, pélargonique, caprique, laurique (§ 130), angélique ou méthylcrotonique. Pour être fixé sur la nature du produit ainsi isolé, on détermine son point d'ébullition, sa capacité de saturation et son analyse élémentaire. Dans le cas de mélange de plusieurs de ces acides, leur séparation ne serait possible qu'en effectuant des distillations fractionnées (V. § 25).

§ **16.** — S'il n'existe pas d'acides volatils dans le corps gras, ou s'ils ont été séparés par cette méthode (§ 15), on fait dissoudre dans l'alcool les *acides gras fixes*, et l'on soumet la solution à une précipitation fractionnée, au moyen de l'acétate de magnésie. Ce réactif précipite les acides de la série grasse, plus facilement que l'acide oléique et ses homologues; il précipite aussi les acides gras proprements dits $C^nH^{2n}O^2$ d'autant plus facilement qu'ils sont plus riches en

carbone. Les premiers précipités se forment au moment même où l'on ajoute l'acétate; on agite fortement pendant quelque temps, et l'on jette sur filtre. Plus tard, pour obtenir de nouveaux précipités, on ajoute, outre le sel de magnésie, de l'ammoniaque caustique et l'on abandonne au froid pendant 12 à 24 heures avant de filtrer. On s'arrange de manière à obtenir 1 à 5 grammes de précipité à la suite de chaque opération et l'on continue jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus, même après addition d'une forte quantité d'ammoniaque et d'une solution alcoolique d'acétate de magnésie. Chaque précipité doit être lavé à l'alcool, puis décomposé par l'acide chlorhydrique. L'acide gras obtenu, lavé à l'eau, est soumis à la dessiccation, puis recristallisé dans l'alcool bouillant. On détermine enfin le point de fusion des cristaux soigneusement desséchés. Cette opération doit être effectuée avec chaque précipité fractionné, et répétée après plusieurs cristallisations successives dans l'alcool bouillant. (V. §§ 130 et 131).

**§ 17.** — Pour déterminer le *point de fusion* d'un acide gras, dont on ne dispose que de quantités minimes, on le place sur du mercure contenu dans un petit verre de Bohême, que l'on chauffe dans une étuve à air en élevant lentement sa température d'environ 1° en deux minutes. Le bain de mercure doit être distant du fond de l'étuve d'au moins 4 à 5 centimètres. Pour faciliter l'observation, on dispose dans le couvercle de l'étuve un tube de verre muni d'un thermomètre, fixé à l'aide d'un bouchon et plongeant dans le mercure jusqu'au haut du réservoir à proximité de la substance (1).

**§ 18.** — On note les points de fusion des produits fractionnés avant et après leur purification. Si les indications de deux essais voisins ne diffèrent que de 0°,5, on en conclut avec quelque certitude, que les matières examinées ne renfermaient qu'un seul et même acide. On compare ensuite les résultats de ces observations aux points de fusion connus des principaux acides gras, et l'on fait l'analyse élémentaire de la matière examinée pour en établir le contrôle.

On admet jusqu'à présent que l'*acide caprique* fond à 30°, l'acide laurique à 43°,6, l'acide myristique à 53°,8, l'acide palmitique à 62°, l'acide stéarique à 69°,2, l'acide arachique à 75°,7. D'après Heintz (2), le mélange de deux de ces acides, dans de certaines proportions, possède un point de fusion inférieur à celui des acides mélangés; de plus, le mélange des deux acides, en proportions variables, présente des modes caractéristiques de solidification : la masse peut être ou cristalline ou amorphe ainsi que l'indique le tableau ci-dessous.

(1) Pohl (*Polyt. Centrbl.*, 1855, p. 165). — Bergmann (*Kunst. und Gewerbebl. f. Bayern*, 1867, Januarheft). — Buis (*Annal. der Chem. und Pharm*, t. XLIV, p. 152). — Wimmel (*Annal. der Phys.*, t. CXXXIII, p. 121). — Redwood (*Pharm. Journ. and Trans.*, vol. VI (sér. 3), p. 1009, 1876).

(2) *Annal. der Physik*, t. XCII, p. 588. — *Ibid.*, t. LXXXIV, p. 226.

| MÉLANGE. Acide stéarique. | Acide palmitique. | POINT de fusion. | POINT de solidification. | MODE DE SOLIDIFICATION. |
|---|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 69,2° C. | — | Écailles cristallines. |
| 90 | 10 | 67,2 | 62,5° C. | Id. |
| 80 | 20 | 65,3 | 60,3 | Fines aiguilles cristallines. |
| 70 | 30 | 62,9 | 59,3 | Id. |
| 60 | 40 | 60,3 | 56,5 | Amorphe grumeleux. |
| 50 | 50 | 56,6 | 55,0 | Grandes lames cristallines. |
| 40 | 60 | 56,3 | 54,5 | Id. |
| 30 | 70 | 55,1 | 54,0 | Amorphe, ondulé, sans éclat. |
| 20 | 80 | 57,5 | 53,8 | Très confusément aiguillé. |
| 10 | 90 | 60,1 | 54,5 | Belles aiguilles cristallines. |
| 0 | 100 | 62,0 | — | Écailles cristallines. |
| Acide palmitique. | Acide myristique[1]. | | | |
| 100 | 0 | 62,0° | — | Écailles cristallines. |
| 90 | 10 | 60,1 | 55,7° | Id. |
| 80 | 20 | 58,0 | 53,5 | Écailles et aiguilles confuses. |
| 70 | 30 | 54,9 | 51,3 | Aiguilles très fines. |
| 60 | 40 | 51,5 | 49,5 | Amorphe grumeleux. |
| 50 | 50 | 47,8 | 45 3 | Grandes lames cristallines. |
| 40 | 60 | 47,0 | 43,7 | Lamelles indistinctes. |
| 30 | 70 | 46,2 | 43,7 | Id. |
| 20 | 80 | 49,5 | 41,3 | Amorphe. |
| 10 | 90 | 51,8 | 45,3 | Longues aiguilles. |
| 0 | 100 | 53,8 | — | Écailles cristallines. |
| Acide stéarique. | Acide laurique. | | | |
| 100 | 0 | 53,8 | — | Écailles cristallines. |
| 90 | 10 | 51,8 | 47,8 | Id. |
| 80 | 20 | 49,6 | 44,5 | Très finement cristallin. |
| 70 | 30 | 46,7 | 39,0 | Id. |
| 60 | 40 | 43,0 | 39,0 | Amorphe. |
| 50 | 50 | 37,4 | 35,7 | Grandes lames cristallines. |
| 40 | 60 | 36,7 | 33,5 | Amorphe. |
| 30 | 70 | 35,1 | 32,3 | Amorphe vermiculé. |
| 20 | 80 | 38,5 | 33,0 | Id. |
| 10 | 90 | 41,3 | 36,0 | Aiguilles cristallines. |
| 0 | 100 | 13,6 | — | Écailles cristallines. |

[1] Voir Greenish (*Pharm. Journ.*, vol. 10, n° 516, p. 109), sur une analyse de graisse faite dans notre laboratoire.

| MÉLANGE. Acide stéarique. | Acide myristique. | POINT de fusion. | MODE DE SOLIDIFICATION. |
|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 69,2° | Écailles cristallines. |
| 90 | 10 | 67,1 | Id. id. encore distinctes. |
| 80 | 20 | 65,0 | Id. id. un peu moins distinctes. |
| 70 | 30 | 62,8 | Écailles cristallines encore moins distinctes, sans aiguilles ni lamelles. |
| 60 | 40 | 59,8 | Écailles cristallines naissantes, sans trace de lamelles ni d'aiguilles. |
| 50 | 50 | 54,5 | Amorphe opaque. |
| 40 | 60 | 50,4 | Belles et grandes lames cristallines. |
| 30 | 70 | 48,2 | Lamelles cristallines. |
| 20 | 80 | 47,8 | Confusément cristallin. |
| 10 | 90 | 51,7 | Amorphe opaque. |
| 0 | 100 | 53,8 | Écailles cristallines. |
| Acide palmitique. | Acide laurique. | | |
| 100 | 0 | 62,0 | Écailles cristallines. |
| 90 | 10 | 59,8 | Id. id. encore distinctes. |
| 80 | 20 | 57,4 | Id. id. un peu moins distinctes. |
| 70 | 30 | 54,5 | Id. id. encore moins distinctes. |
| 60 | 40 | 51,2 | Granulations; écailles cristallines indistinctes. |
| 50 | 50 | 47,0 | Presque entièrement amorphe et opaque. |
| 40 | 60 | 40,1 | Belles et grandes lames cristallines. |
| 30 | 70 | 38,3 | Petites lamelles cristallines. |
| 20 | 80 | 37,1 | Finement et indistinctement cristallin. |
| 10 | 90 | 41,5 | Amorphe. |
| 0 | 100 | 43,6 | Écailles cristallines. |
| Acide stéarique. | Acide laurique. | | |
| 100 | 0 | 69,2 | Écailles cristallines. |
| 90 | 10 | 67,0 | Id. id. encore distinctes. |
| 80 | 20 | 64,7 | Id. id. id. id. |
| 70 | 30 | 62,0 | Écailles granulées distinctes. |
| 60 | 40 | 59,0 | Granulations; écailles cristallines naissantes. |
| 50 | 50 | 55,8 | Presqu'amorphe, faiblement granulé. |
| 40 | 60 | 50,8 | Amorphe verruqueux. |
| 30 | 70 | 43,4 | Surface recouverte de plaques cristallines brillantes. |
| 20 | 80 | 38,5 | Amorphe verruqueux. |
| 10 | 90 | 41,5 | Amorphe. |
| 0 | 100 | 34,6 | Écailles cristallines. |

Quand on mélange trois acides gras, le point de fusion de la masse s'abaisse davantage, même lorsque l'un des trois composants fond à une température plus élevée que les deux autres. Un mélange de 30 parties d'acide palmitique et de 70 parties d'acide myristique, fusible à 46°,2 et se figeant à l'état amorphe, a donné les

résultats suivants, lorsqu'à 20 parties on ajoutait des quantités croissantes d'acide stéarique :

| PROPORTION d'acide palmitique. | POINT de fusion. | MODE de solidification. |
|---|---|---|
| 1 | 45,2° C. | Amorphe. |
| 2 | 44,5 | Id. |
| 3 | 44,0 | Id. |
| 4 | 43,8 | Id. |
| 5 | 44,6 | Id. |
| 6 | 45,6 | Id. |
| 7 | 46,0 | Id. |
| 8 | 46,5 | Id. |

20 parties d'un mélange, fait avec 30 parties d'acide myristique et 70 parties d'acide laurique, fusible à 35°,1, se sont comportées, comme suit, avec l'acide palmitique :

| PROPORTION d'acide stéarique. | POINT de fusion. | MODE de solidification. |
|---|---|---|
| 1 | 33,9° C. | Amorphe. |
| 2 | 33,1 | Id. |
| 3 | 32,2 | Id. |
| 4 | 32,7 | Id. |
| 5 | 33,7 | Id. |
| 6 | 34,6 | Id. |
| 7 | 35,3 | Id. |
| 8 | 36,0 | Id. |
| 9 | 37,3 | Fines aiguilles confuses. |
| 10 | 38,8 | Fines aiguilles. |

A l'inspection de ces tableaux, on voit qu'il importe d'observer la nature des précipités fractionnés et l'ordre dans lequel ils ont été obtenus. Supposons qu'on ait isolé des premiers produits fractionnés un acide gras fusible à 68°, des seconds un autre, fusible à 56°,6, et des derniers, enfin, un acide fusible à 62°, on en concluera que le premier est de l'acide stéarique, le dernier de l'acide palmitique, et que les précipités intermédiaires sont des mélanges de ces deux acides.

D'après Heintz, le point de fusion 56°,6, convient à un mélange de 50 parties stéarique et de 50 parties d'acide palmitique; de plus, la masse solidifiée doit se présenter sous la forme de grandes lames cristallines. Si aucun des derniers précipités n'était fusible au même degré que l'acide palmitique, mais que l'un d'eux eût un point de fusion compris entre 53° et 54°, on concluerait à l'absence de l'acide palmitique, et à la présence de l'acide myristique; par conséquent, le mélange fusible à 56°,6 renfermerait 55 parties d'acide stéarique et 45 parties d'acide myristique.

On voit donc qu'en discutant la valeur des résultats obtenus, on peut arriver à une approximation suffisante, lorsqu'il s'agit de trouver les *proportions relatives des divers acides gras* contenus dans un mélange.

L'*acide stéarique* pur se dissout à la température ordinaire dans 40 parties environ d'alcool absolu et beaucoup plus facilement dans l'éther. S'il est en suspension dans l'eau, on peut facilement le séparer par l'agitation avec l'éther et, par suite, le recueillir. Ses sels de baryte et de magnésie se dissolvent dans l'alcool absolu bouillant, mais se séparent en grande partie par le refroidissement.

L'*acide palmitique* se dissout notablement mieux dans l'acool chaud ou froid et très facilement dans l'éther; ce dernier peut aussi servir à le séparer de l'eau.

§ **19**. — Le liquide alcoolique (§ 16), qui n'a plus précipité par la dernière addition d'ammoniaque et d'acétate de magnésie, est débarrassé de l'alcool par distillation dans le vide à l'aide de la trompe. On arrive de cette façon, sans dépasser une demi-atmosphère, à concentrer rapidement au bain-marie, même les extraits aqueux, etc., tout en évitant les décompositions, si fréquentes d'ailleurs, dues à l'action de la chaleur, de l'air, etc.

L'opération terminée, on recueille le résidu et on lave la cornue avec un peu d'eau; les liquides réunis sont acidifiés par l'acide chlorhydrique, et l'acide gras qui surnage est séparé mécaniquement ou par agitation avec de l'éther. On peut avoir souvent affaire à des composés de la série grasse (§§ 130 et 131), ou à l'acide ricinoléique (V. § 12). Pour résoudre le problème, on commencera par l'analyse élémentaire. Si cette opération, ainsi que les réactions précédemment effectuées avec l'huile, n'indiquait pas, de prime abord, les caractères d'un acide déterminé, il faudrait poursuivre l'analyse en vue d'une séparation d'acides; à cet effet, on traiterait par l'éther ou par l'alcool absolu, l'emplâtre obtenu en chauffant la substance avec de l'oxyde de plomb (l'oléate de plomb est soluble dans l'éther), ou bien on soumettrait une solution alcoolique du sel de soude à la précipitation fractionnée, au moyen de l'acétate de baryte, de l'acétate de chaux ou du chlorure de calcium (§§ 130 et 131).

### Chlorophylle et alcaloïdes accidentellement mélangés à l'extrait contenant des corps gras.

§ **20**. — Les solutions à l'éther de pétrole destinées à l'extraction des corps gras contenus dans les plantes, présentent le plus souvent une teinte verte par transparence, due à la présence de la chlorophylle. Elles sont fortement fluorescentes et paraissent rouge de sang par réflexion. La chlorophylle, quoique difficilement soluble à l'état pur dans l'éther de pétrole, passe néanmoins dans l'extrait à la faveur de la matière grasse, qui augmente sa solubilité. On peut s'assurer de sa présence au moyen du spectroscope, car la substance peut être caractérisée par des bandes d'absorption spectrales. En admettant, par exemple, que la raie A de Frauenhofer coïncide avec la division 17 de l'échelle micrométrique (V. le tableau 1 du § 148, 13 et 14), celle B avec 28, celle de C avec 34,

celle de D avec 50, et celle enfin de F avec 90, on observe quatre (1) bandes d'absorption, situées entre B et F. La plus intense d'entre elles s'étend entre B et C sur les divisions 30-42; les trois autres sont comprises entre 44-50, 52-56, 58-60. A partir de la division 80 le spectre s'obscurcit peu à peu. Quand la solution de chlorophylle est très étendue, on ne peut voir que les deux premières bandes. L'absence ou la présence des deux autres fournit ainsi la preuve de l'existence d'une quantité relativement faible ou considérable de substance colorante; mais il est difficile d'en déterminer la proportion exacte, puisqu'il suffit de minimes quantités pour obtenir des solutions très colorées. Il n'existe d'ailleurs pas de procédé pour la séparer des substances qui l'accompagnent. La méthode colorimétrique pourra servir à en déterminer les quantités *relatives*, lorsqu'il s'agit d'étudier comparativement les variations qui se produisent dans une plante sous l'influence des saisons, de certaines conditions de culture, etc. On n'emploiera pas, à cet effet, les solutions à l'éther de pétrole, puisqu'elles ne renferment pas d'ordinaire la totalité de la chlorophylle. On prendra de préférence les extraits éthérés ou alcooliques, privés autant que possible des matières colorantes étrangères. Dans ce but, on soumettra la plante à plusieurs lavages préalables à l'eau, on la desséchera à une température aussi basse que possible, et on la traitera par l'alcool ou par l'éther (V. §§ 37 et 132).

Le *microscope* révèle ordinairement la chlorophylle associée, dans le protoplasma, à des substances de consistance molle, sous forme de granulations.

La chlorophylle est décolorée par l'eau de chlore et par l'eau de Labarraque; elle jaunit au contact des acides étendus et bleuit sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré.

**§ 21.** — Lorsque la plante renferme des *alcaloïdes*, la matière grasse extraite au moyen de l'éther de pétrole peut aussi en renfermer, même dans le cas où ces bases végétales (delphinine, atropine, hyoscyamine, etc.) sont insolubles dans ce véhicule. La substance étrangère, entraînée par la matière grasse, peut être décelée dans le résidu d'évaporation. A cet effet, on agite l'extrait avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique, et, au bout de quelque temps de repos, on sépare le liquide aqueux (s'il se fait une émulsion, on l'abandonne au bain-marie à une température de 40° ou 50°), en ayant soin de le débarrasser des parties restées en suspension, et on épuise la s·lution par l'héter de pétrole. On soumet le liquide limpide à l'examen des réactifs des alcaloïdes (§ 63). La proportion des alcaloïdes est rarement assez grande pour entacher d'une erreur appréciable le poids total des matières grasses. Par contre, la détermination des alcaloïdes, qui n'existent réellement qu'en très petites quantités dans la plante, peut être effectuée, dans ces circonstances, sans erreurs sensibles, car il pourrait arriver qu'en ne tenant pas compte de leur particularité de se dissoudre dans la matière grasse, leur présence pût passer entièrement inaperçue. Il faut donc suivre le procédé indiqué ci-dessus afin d'isoler les alcaloïdes d'avec la matière grasse et de les réunir plus tard aux extraits qui serviront à la recherche des bases végétales.

(1) Les feuilles fraîches ne fournissent que les bandes les plus accentuées comprises entre B et C. (V. Vogel *Ber d. d. Chem. Ges.*, t. XI, p. 623 et 1367, 1878).

## Recherche des huiles essentielles.

§ 22. — Après avoir considéré (§ 11) le cas plus simple où l'éther de pétrole a enlevé à la plante une huile grasse, sans huile essentielle, nous allons nous occuper de ceux où ce dissolvant se charge d'*huile essentielle, soit isolée, soit accompagnée d'une très petite quantité de matière grasse.*

Ces huiles se reconnaissent au microscope à leur forme sphérique : elles constituent des gouttelettes fortement réfringentes, très solubles dans l'alcool froid et insolubles dans l'eau (les matières grasses, lorsqu'elles sont solubles, ne le sont d'ordinaire que dans l'alcool à chaud). Elles sont caractérisées, en outre, par des changements de couleur au contact de certains réactifs (§ 142).

Il importe d'effectuer le *dosage* avec beaucoup de rigueur en limitant autant que possible le nombre des manipulations. M. Osse (1) s'est livré à cet effet, à une série d'opérations en vue de volatiliser complètement le dissolvant, sans perte d'huile essentielle. A la suite de nombreux essais, l'auteur a pu indiquer la méthode suivante, qui, sans être parfaite, permet cependant d'arriver à des résultats satisfaisants.

On met une quantité déterminée d'extrait — 1 à 2 centimètres cubes au plus, soit 1 gramme de substance dissoute dans 5 centimètres cubes de dissolvant, dans une capsule tarée au-dessous d'une cloche bien rodée A. On introduit par la tubulure de la cloche un tube de verre *b*, pour amener de l'air sec près du liquide à évaporer. On dispose un second tube *a*, en communication avec un aspirateur B, afin de soutirer lentement l'air qui remplit l'appareil, et deux tubes à chlorure de calcium *c*, comme l'indique la *fig.* 1, le premier entre l'aspirateur et la cloche, le second au-devant du tube adducteur.

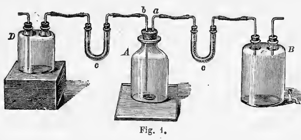



Fig. 1.

Sans ses précautions il pourrait arriver que le froid, produit par l'évaporation de l'éther, pût abaisser la température de la capsule, au point de condenser sur elle de la vapeur d'eau, qui en augmenterait le poids. C'est pour ce motif qu'il est bon de faire précéder l'appareil d'un flacon de Woulff D, rempli au tiers d'acide sulfurique concentré. On fait passer le courant d'air à la température ordinaire, et aussitôt que l'éther de pétrole est évaporé—ce qu'on reconnaît à sa faible odeur dans le résidu — on interrompt le courant; on ferme la capsule et on la pèse soigneusement. On expose ensuite à l'air la capsule découverte, pendant une

(1) *Arch. f. pharm.*, 3e s., t. VII, p. 104, 1875

minute; on la couvre et on pèse de nouveau. On continue ainsi jusqu'à ce que les pertes de poids des deux dernières pesées soient égales, et l'on admet que la différence représente la quantité d'huile essentielle volatilisée, pendant chaque minute à la température ambiante. On suppose en outre que, pendant les minutes précédentes, l'exposition à l'air a fait évaporer la même quantité d'huile par minute. En conséquence, on ajoute au poids de l'huile essentielle, obtenu par la dernière pesée, le « coefficient d'évaporation » multiplié par le nombre de minutes d'exposition de la capsule à l'air (Voir § 136). Lorsque le coefficient est inférieur à 1 milligramme, on peut négliger cette correction. Les opérations sont plus précises si l'on fait passer dans la cloche pendant l'évaporation, un courant d'acide carbonique pur, puisque les huiles essentielles se volatilisent bien plus lentement dans ce gaz que dans l'air atmosphérique.

§ **23**. — Après avoir dosé ainsi l'huile, dissoute dans une quantité déterminée d'éther de pétrole, on examine si elle se volatilise complètement à la température de 110°, ou bien si elle laisse un résidu fixe (résine, graisse). Lorsqu'il y a un résidu, il est clair qu'il faut en déterminer le poids, afin de le retrancher de celui de l'huile (§ 138). Si ce poids constitue une fraction notable des substances dissoutes, on peut, dès que l'huile essentielle est volatilisée, s'assurer si le résidu est encore soluble ou non dans l'éther de pétrole. De même que la matière grasse favorise la dissolution de la chlorophylle et des alcaloïdes, de même aussi l'éther de pétrole peut, en présence des huiles essentielles, dissoudre des résines qui, à l'état de pureté, ne s'y dissoudraient pas. L'huile essentielle étant chassée, les résines ne sont plus dissoutes par l'éther de pétrole : ce dissolvant n'enlève donc que la petite quantité de matière grasse, qui avait passé dans l'extrait, et l'on peut doser les résines ainsi isolées (§ 146).

Il va sans dire qu'il faudra répéter à plusieurs reprises les essais décrits aux §§ 22 et 23, et prendre les moyennes des résultats. Est-il besoin d'ajouter que cette méthode de dosage des huiles essentielles n'est pas d'une exactitude absolue? Elle peut suffire cependant, en attendant qu'on en trouve une meilleure. Elle a du reste donné de bons résultats pour le dosage des huiles peu volatiles (essences de cannelle, de girofle, etc.); de moins bons, pour celui des térébènes, comme l'essence de citron et surtout l'essence de térébenthine.

§ **24**. — Lorsqu'il s'agit de faire l'analyse *qualitative* d'une huile essentielle, il faut en préparer une certaine quantité, et opérer sur 5 à 100 kilogrammes de matière. On distille la plante préalablement divisée et ramollie dans l'eau à la vapeur d'eau et sous pression. Pour faciliter sa pénétration par la vapeur, on la dispose par couches, alternant avec de la paille. Le produit de la distillation est de l'eau et de l'huile essentielle, qu'on sépare au moyen d'un récipient florentin. Il faut ne pas perdre de vue que plusieurs huiles essentielles sont assez solubles dans l'eau; par conséquent on agite le liquide aqueux, par portions, avec de l'éther de pétrole. On enlève la couche éthérée et l'on distille le produit dans l'appareil décrit § 22, dans un courant d'acide carbonique, puis on réunit le résidu à l'huile obtenue directement par distillation (§ 137).

§ **25**. — Il importe d'essayer, au papier de tournesol l'eau séparée de l'huile.

Le liquide peut être souvent franchement acide, et contenir de l'*acide formique*, de l'*acide acétique* ou d'*autres acides gras volatils*. On peut, dans ce cas, enlever par agitation avec de l'éther ou de l'éther de pétrole les acides plus riches en carbone,à partir de l'acide butyrique par exemple. Pour les séparer, même ceux qui renferment moins de carbone, on sature la liqueur par de la soude caustique, on évapore et l'on neutralise le résidu par l'acide sulfurique étendu (1 : 5). S'il se produit un acide huileux qui surnage, il consiste en acide angélique, valérianique, ou un autre terme de la série. On examine avec soin son odeur et son point de fusion; puis on en fait au besoin l'analyse élémentaire, etc. (Voir de plus amples détails aux §§ 139 et 140).

Si l'acide isolé par ce procédé est soluble dans l'eau, on peut le purifier par distillation sur du chlorure de calcium (acides propionique et butyrique); mais si l'opération ne réussit pas, il faut voir si l'on a affaire à de l'acide formique ou à de l'acide acétique, en ayant recours aux réactions fournies par le chlorure mercurique, le chlorure ferrique et le nitrate d'argent. On n'oubliera pas que ce dernier est réduit par l'acide acrylique et l'acide salycilique. L'acide salicylique se colore en violet par le chlorure de fer (V. § 33); il peut être enlevé par l'éther à sa solution aqueuse; il se colore en violet au contact du chlorure ferrique. Quant à l'acide cyanhydrique, voir § 34.

L'acide particulier extrait du rhus toxicodendron, auquel Maisch attribue les propriétés toxiques de cette plante, a beaucoup d'analogies avec les acides formique, acétique et acrylique. Comme eux, il peut être isolé par la distillation; il réduit, comme l'acide formique, le nitrate d'argent, lentement à froid, rapidement à chaud. Mais il n'exerce pas d'action réductrice sur le nitrate mercureux ni sur l'acide chromique, comme le ferait l'acide formique; il ne possède pas la réaction de l'acide acétique sur le chlorure de fer, etc.; son sel mercurique se dissout facilement dans l'eau (1). L'acide formique réduit le chlorure mercurique en chlorure mercureux.

§ **26.** — Les acides de la série aromatique, tels que les acides *salicylique* et *benzoïque* (§ 55), se volatilisent déjà à 100° dans un courant de vapeur d'eau, par conséquent une partie de ces acides peut passer dans l'eau au moment de la distillation de l'huile. En agitant ultérieurement le liquide avec de l'éther de pétrole, on dissout une petite quantité d'*acide salicylique*. On peut se servir également d'éther ou de chloroforme, qui conviennent tous deux pour isoler l'*acide benzoïque*. Les deux acides, difficilement solubles dans l'eau froide l acide salicylique dans 300 parties environ) (2), passent dans le dissolvant après gitation. En évaporant la solution, on les obtient alors sous forme de résidus cristallins. On les différencie au moyen du chlorure ferrique, qui donne avec l'acide salicylique une coloration violette. L'acide benzoïque peut être facilement sublimé entre deux verres de montre. En le dissolvant dans une petite quantité d'ammoniaque liquide, et, évaporant l'excès d'ammoniaque, on obtient un précipité brun avec le chlorure ferrique.

(1) *Americ. Journ. of. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 4, 1866.

(2) *Recherche de l'acide salicylique dans les violacées*, par Mandelin. — *Sitzungsbr. d. Dorpater Naturnw. Gesellsch.*, 1879, p. 77. — *Dissert. Dorpat*, 1881.

Si le produit de la distillation renferme par hasard de l'*acide cinnamique*, on différencie ce dernier des deux acides précédents à l'aide d'agents oxydants, tels que l'hypermanganate de potasse, qui, à chaud et en solution aqueuse, donne naissance à de l'essence d'amandes amères. L'acide benzoïque fournit le même composé par addition de l'amalgame de sodium, c'est-à-dire par un agent réducteur (V. § 38).

L'acide cinnamique, obtenu de la sorte, pourrait s'être formé durant le traitement de la substance, aux dépens de certains éthers composés renfermés dans la plante, tels que la *styracine* (cinnamate de cinnamyle) ou de la cinnaméine (cinnamate de benzoyle). Tous deux sont solubles dans l'éther de pétrole et se dédoublent au contact des alcalis en acide cinnamique et alcools correspondants. La styracine cristallise en aiguilles, fusibles à 44° (3), mais la cinnaméine est liquide à la température ordinaire. La première a une odeur de vanille; la seconde, une faible odeur de baume du Pérou.

Si l'on a isolé l'un des trois acides en question, il faut encore se demander si, dans la même liqueur aqueuse, ils ne sont pas accompagnés par les *aldéhydes* correspondantes — acide salicyleux, essence d'amandes amères, aldéhyde cinnamique, — qui leur auraient donné naissance à la suite d'une absorption d'oxygène pendant ou après la distillation (§ 33).

§ **27**. — Quand on a obtenu l'huile à l'aide de la distillation, il faut tout d'abord la priver de l'eau adhérente et, au besoin, la filtrer. Cela fait, il importe d'examiner d'abord sa consistance. S'il s'en sépare une substance cristalline par l'action prolongée d'un mélange réfrigérant, il faut isoler ce composé et l'examiner séparément. On l'étudie ensuite au point de vue de son action sur la *lumière polarisée* (§ 141), et l'on détermine si elle est ou non *fluorescente*. Une huile qui présente cette propriété peut céder une substance fluorescente à l'eau chaude, soit directement, soit après addition d'hydrate de potasse. On peut encore traiter le résidu, provenant du dosage de l'huile (§ 23), par de l'eau chaude, dans laquelle on cherchera à déceler les corps fluorescents, surtout l'*ombelliférone*, par une addition préalable de potasse. Enfin, lorsqu'il s'agit de l'analyse des résines, dont il sera question plus loin (§ 36 et suiv.), on pourra y rechercher l'ombelliférone, en les distillant à siccité au bain de sable ou en les chauffant dans un tube fermé avec de l'acide chlorhydrique concentré.

On examinera ensuite la densité des huiles. Lorsqu'on ne dispose que d'une petite quantité de matière, on se sert de la balance hydrostatique (§ 141). Cela fait, on recherchera *le degré de l'alcool, susceptible de se mêler à l'huile essentielle en toute proportion*. A cet effet, on ajoute à une goutte d'huile de l'alcool goutte à goutte, jusqu'à production d'un mélange limpide. On continue de la sorte pour voir s'il ne se produit pas un nouveau trouble. Ces essais ne sont caractéristiques qu'autant qu'ils ont pour objet une huile toute fraîche.

La solubilité d'un grand nombre d'huiles dans l'alcool se modifie considérablement avec le temps (V. p. 141). Les unes, peu solubles d'abord, s'y dissol-

(1) *Annal d. Chem. u. Pharm.*, t. XCVII, p. 90, sp. 174, 1856. — *Rügheimer Diss. Tübingen*, 1873. — Krant, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLII, p. 129, 1869, et von Müller, *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 1876, p. 274.

vent mieux plus tard; les autres, au contraire, se comportent d'une manière inverse.

§ **28**. — A la suite de ces essais qualitatifs, on examinera l'action de certains réactifs. L'acide sulfurique, seul ou mélangé de sucre, le salpêtre, le chlorure ferrique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, une solution de brome dans le chloroforme, l'acide picrique, etc., conviennent parfaitement pour ces recherches. Nous indiquerons plus loin (§ 142) les résultats obtenus dans notre laboratoire.

§ **29**. — Certaines huiles essentielles renferment du *soufre*. Lorsqu'il s'agit de déterminer cet élément, on ajoute quelques gouttes de l'huile à examiner à un mélange de nitre et de carbonate de soude pur, et on l'introduit dans un tube à combustion de 15 centimètres environ de long. On achève de remplir le tube avec le mélange salin, et l'on chauffe comme on le fait pour une analyse élémentaire. On dissout dans un peu d'eau le dernier tiers du contenu du tube, on sursature par l'acide chlorhydrique, et on chauffe jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses; on recherche enfin l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Mais pour déceler le soufre, il suffit le plus souvent de chauffer une portion de l'huile avec une lessive de potasse marquant 1,3 et d'ajouter de l'eau. Il se produit alors du sulfure de potassium, qui donne, au contact du nitroprussiate de soude, une coloration bleue plus ou moins violacée.

Quelques huiles éthérées, constituent des *nitriles* d'acides (*celles de Capucine*, *de cresson de fontaine* et *de cresson de routes*, etc.), et renferment de l'azote. Pour découvrir cet élément, on calcine une goutte de l'huile avec du sodium, on laisse refroidir, on reprend par l'eau, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'un sel ferroso-ferrique, on chauffe modérément, et, après quelques minutes, on verse dans le mélange de l'acide chlorhydrique en excès, qui produit un précipité de bleu de Prusse. Quand une huile éthérée contient les éléments du *sulfo-cyanogène*, on obtient à l'aide des deux opérations précédentes les réactions de l'azote et du soufre.

§ **30**. — Les huiles essentielles sont le plus souvent constituées par des *mélanges*, dont l'analyse quantitative exacte présente des difficultés sérieuses, en raison de leur tendance à se décomposer ou à se polymériser lors des opérations.

Leur séparation ne peut se faire que par des *distillations fractionnées*, qu'il faut répéter jusqu'à production de liquides à points d'ébullition constants. Mais ce sont précisément ces distillations qui altèrent les huiles, en donnant naissance, soit à des polymères à points d'ébullition plus élevés, soit à des hydrocarbures, formés aux dépens de composés oxydés, contenus normalement dans l'huile, ou encore aux éléments de l'eau mis en liberté.

On parviendrait, sans aucun doute, à de meilleurs résultats en opérant les distillations dans le vide. Mais pour que ce procédé fût applicable, il faudrait avant tout déterminer les points d'ébullition des principales essences naturelles dans ces conditions.

Beaucoup de térébènes contenus dans les huiles éthérées, distillent à la pression ordinaire, entre 155 et 157°; plusieurs de leurs polymères, vers 190°; d'autres, vers 250°. Ces indications ne sont pas sans valeur quand il s'agit de séparer les essences.

— Les distillations fractionnées s'effectuent aisément au moyen des tubes de Linnemann (§ 143). *[Nos appareils à reflux sont destinés aux mêmes usages]*.

**§ 31.** — Les *principes normaux* des huiles éthérées sont constitués principalement par des térébènes $C^{10}H^{16}$, bouillants entre 155 et 157°, et leurs polymères $C^{15}H^{24}$ et $C^{20}H^{32}$, dont les points d'ébullition sont compris entre 190 et 250°; puis, des composés oxydés renfermant $C^{10}H^{20}O$, $C^{10}H^{18}O$, $C^{10}H^{16}O$, $C^{10}H^{14}O$, $C^{10}H^{12}O$, $C^{10}H^{12}O^2$; plus rarement des hydrocarbures de la formule $C^{10}H^{14}$; très rarement ceux de la formule $C^nH^{2n}$. La plupart de ces composés oxydés cristallisent plus facilement par refroidissement que les hydrocarbures $C^{10}H^{16}$; nous les retrouverons par conséquent dans les *stéaroptènes* (à l'exception de l'essence de roses, $C^nH^{2n}$).

Après avoir isolé un pareil stéaroptène, on le purifie par des cristallisations successives dans l'éther ou dans l'alcool, et on comprime la substance entre du papier buvard; la solution alcoolique du composé cristallisé pur sert à la détermination de son indice de réfraction; on procède ensuite à la détermination des points de fusion et de volatilisation, à la densité de vapeur, etc., et puis on a recours à l'analyse élémentaire. On essaie enfin de le transformer en hydrocarbures par distillation sur de l'acide phosphorique anhydre ou sur du chlorure de zinc. On répétera ces mêmes essais, à l'exception de ce dernier, sur les huiles liquides provenant de la distillation fractionnée. Les huiles essentielles renfermant de l'oxygène, de même que celles contenant des hydrocarbures $C^{15}H^{24}$ et $C^{20}H^{32}$, donnent naissance à des colorations caractéristiques, au contact d'un certain nombre de réactifs (V. § 28, 142); tandis que les huiles qui renferment des térébènes $C^{10}H^{16}$, ne se comportent généralement pas de même. On les purifie par distillation sur du sodium, avant de les soumettre à l'analyse élémentaire.

**§ 32.** — Indépendamment des principes constitutifs dont il vient d'être question, les huiles essentielles, si différentes par leur odeur, leur action sur la lumière polarisée et diverses propriétés physiques, renferment encore d'autres composés à fonctions chimiques entièrement différentes, des alcools, des éthers, des aldéhydes, etc., etc., que nous passerons rapidement en revue.

**§ 33.** — Si l'on soupçonne, dans une huile essentielle, la présence d'une *aldéhyde*, on essaye de réduire une solution ammoniacale d'argent. [Tollens (1) conseille d'ajouter au nitrate d'argent un peu de soude caustique. Son réactif consiste en un mélange de 3 grammes de nitrate d'argent, 30 grammes de solution

(1) *Ber. d. Ch. d. Ges.*, t. XIV, p. 1950, 1881; t. XV, p. 1635, 1882. L'acide formique ne réduit pas cette solution argentique, mais la lactose et la dextrose donnent naissance à une réduction; hâtons-nous d'ajouter cependant que ces deux derniers composés ne se trouvent pas dans le produit distillé. — Salkowski, *Ber. d. d. Ch. Ges.*, t. XV, p. 1738. — Loew et Bokerny, *Ber. d. d. Ch. Ges.*, t. XIV, p. 2589.

ammoniacale de densité = 0,923 et 3 grammes de soude caustique fondue, dissoute dans 30 grammes d'eau]. Cela fait, on agite l'huile avec une solution concentrée de bisulfite de soude. S'il se produit une combinaison cristallisée, on la sépare par expression dans du papier buvard, et on en élimine de nouveau l'aldéhyde, soit par la soude hydratée ou par l'acide sulfurique étendu. Ainsi isolée, l'aldéhyde sera examinée au point de vue de ses propriétés physiques (odeur, etc.); elle sera traitée ensuite par une solution éthérée d'ammoniaque, en vue d'obtenir des précipités cristallisés, et soumise enfin à l'analyse élémentaire. Les aldéhydes les plus généralement renfermées dans les huiles sont celles des acides pélargonique, caprique, méthylcaprique, angélique, cinnamique, l'acide salicyleux et l'essence d'amandes amères (§§ 25 et 26).

§ 34. — En agitant l'huile éthérée avec une solution étendue de soude ou de potasse caustique, on en sépare les *acides*, qu'on remet en liberté par addition d'acide sulfurique étendu à la liqueur préalablement concentrée (§§ 25 et 139). Indépendamment des acides volatils déjà mentionnés, il ne faut pas oublier qu'on pourrait avoir affaire à de l'acide cyanhydrique, susceptible de se transformer partiellement en acide formique, lors de l'agitation avec la soude caustique. Il est préférable de rechercher cet acide dans l'eau provenant de la distillation (§ 25), et de traiter la solution successivement par le nitrate d'argent, le sulfure ammonique et le sulfate ferroso-ferrique.

§ 35. — Dans le cas où il s'agit de constater, dans une huile éthérée, la présence d'*éthers composés*, on dédouble ces derniers par de la potasse ou de la baryte dans des tubes fermés. On obtient de cette façon l'acide qui se porte sur la base employée à opérer la décomposition et l'alcool qu'on peut recueillir par distillation. C'est ainsi que l'acétate d'octyle, substance contenue dans l'huile d'*heracleum*, produirait un acétate de potasse ou de baryte et de l'alcool octylique. Certains acides obtenus par substitution, se décomposent de même : l'acide méthylsalicylique, par exemple, fournirait un salicylate alcalin et de l'alcool méthylique. Ces composés se dédoubleraient de même sous l'influence de l'acide iodhydrique — l'acide méthylsalicylique donnerait naissance, dans ce cas, à de l'iodure de méthyle et à de l'acide salicylique.

[Les parties chlorophylliennes de la plupart des plantes, voire même de toutes, soumises à la distillation, à l'état frais, fournissent des traces de composés à fonction aldéhydique (1).]

Les *alcools* et les iodures volatiles, mis en liberté dans ces circonstances, surnagent lorsqu'ils sont difficilement solubles dans l'eau, et peuvent par conséquent être séparés mécaniquement; dans le cas contraire, on peut les isoler par distillation fractionnée sur du chlorure de calcium ou d'autres substances avides d'eau (2).

[(1) *Ber. d. d. Ch. Ges.*, t. XIV, p. 2144 et 2508, 1881. — V. Propriétés réductrices de la cellule physiologique; id. t. XV, p. 107; Principes constitutifs des plantes facilement oxydables; id. p. 1203.]

(2) L'alcool éthylique, provenant du dédoublement d'un éther composé, peut être dosé en prenant la densité de sa solution aqueuse.

Pour reconnaître la nature de ces composés, on aura recours à l'analyse élémentaire, à la détermination du point d'ébullition et de la densité. On peut isoler de même un alcool, contenu normalement dans une huile éthérée.

Les alcools les plus fréquemment renfermés dans les huiles éthérées, sont : l'alcool méthylique bouillant à 58,6°; l'alcool éthylique à 78,4°; l'alcool isopropylique à 83-84°; l'alcool butylique à 116°; l'alcool isobutylique à 109°; l'alcool amylique à 130°; l'alcool pseudoamylique à 120°; l'alcool hexylique à 157°; l'alcool heptylique à 175,5-177,5° et l'alcool octylique à 196-197°.

Pour distinguer les *alcools primaires, secondaires et tertiaires*, on les transforme en iodures (Meyer et Locher). On mélange ce dernier avec le double de son poids de nitrite d'argent et d'un peu de sable; on distille; on agite le produit de la distillation avec du nitrite de potasse et de la potasse caustique, et l'on acidule la liqueur avec de l'acide sulfurique étendu. Le mélange passe au rouge dans le cas où l'on aurait affaire à un alcool primaire; au bleu, s'il s'agit d'un alcool secondaire; le composé bleu se dissout aisément dans le chloroforme.

Les alcools tertiaires donnent des produits de décomposition non colorés.

Dans la série des alcools secondaires, la réaction réussit jusqu'à l'alcool amylique; dans la série primaire, jusqu'à l'alcool octylique (Gutkneeht).

[Les alcools tertiaires anhydres soumis à l'action prolongée du brome et du sulfure de carbone, dans des flacons parfaitement bouchés, donnent naissance à un bromure alcoolique et à une proportion considérable d'acide sulfurique formé aux dépens du sulfure de carbone. Les alcools primaires et secondaires, dans les mêmes conditions, ne fournissent pas d'acide sulfurique (3)].

Pour l'analyse des acides contenus dans les éthers composés et provenant de la décomposition des sels barytique ou potassique, sous l'influence des acides sulfurique et phosphorique, nous renvoyons aux §§ 25, 34, 130.

## III

### ANALYSE DES SUBSTANCES SOLUBLES DANS L'ÉTHER : RÉSINES ET LEURS ANALOGUES.

**§ 36.** — Quand l'extraction à l'éther de pétrole est terminée, on enlève du filtre (§ 9) le résidu qui a résisté à l'action de ce dissolvant et aux lavages. On conserve le filtre; on fait sécher le résidu à la température ambiante, et on le laisse macérer dans l'éther pendant 7-8 jours.

Nous conseillons l'emploi du même vase, qui a servi à l'extraction par l'éther de pétrole, afin de ne rien perdre, et nous en ferons autant plus tard § 47, à propos de l'extrait alcoolique. On fera bien d'employer pour les filtrations subséquentes, le même filtre, qui a déjà servi pour les extraits à l'éther de pétrole

[(1) Hell et Urich, *Ber. d. d. Ch. Ges.*, t. XV, p. 1249. Une première série d'expériences avait eu pour objet le triméthyl- et le diméthyléthyl-carbinol. Dans une seconde, servant de contrôle à la précédente, ces auteurs se sont occupés de la décomposition des alcools éthylique, propylique, pseudopropylique, isobutylique, amylique et octylique.]

et à l'éther. L'éther dont on se sert pour ces opérations doit être, autant que possible, exempt d'eau et d'alcool; c'est pour ce motif qu'avant de nous en servir nous laissons l'éther commercial en digestion avec le chlorure de calcium pendant plusieurs semaines. L'éther ordinaire du commerce dissoudrait, en effet, une certaine quantité de tannin, tandis que l'éther rectifié par notre procédé n'exerce aucune action dissolvante. Comme, d'autre part, il est impossible de retirer d'une plante la totalité de l'acide tannique au moyen de l'éther du commerce, nous préférons y renoncer de prime abord, et extraire plus tard le tannin au moyen de l'alcool, qui le plus souvent l'enlève entièrement. Pour atteindre complètement ce but, nous évitons d'élever la température en faisant l'extrait éthéré. En général, nous sommes d'avis de n'opérer ces traitements qu'à la température du milieu ambiant, et de réserver l'extraction à chaud pour la recherche de certains principes constitutifs spéciaux.

Après avoir laissé agir l'éther pendant une huitaine de jours, on détermine le poids total des substances dissoutes; on procède à ce dosage comme plus haut, soit en évaporant une partie déterminée de l'extrait dans un verre de Bohême, soit en évaporant la totalité de l'extrait et l'éther de lavage réunis. Nous avons l'habitude, pour effectuer ces opérations, d'employer, comme ci-dessus, une quantité déterminée de dissolvant, soit 5 à 10 centimètres cubes par gramme de matière, de faire la macération dans un vase bien bouché et de remplacer l'éther qui a pu se perdre. Après agitation du liquide, on abandonne au repos, on filtre et l'on évapore un volume déterminé. Le résidu séché à 100-110° est pesé. Il importe de s'assurer que l'extrait ne contient pas de *matière grasse*, qui aurait pu échapper à l'action dissolvante de l'éther de pétrole. S'il en était ainsi, il faudrait éliminer la graisse par des lavages à l'éther de pétrole et en déterminer le poids; l'ajouter à celui de la matière grasse (§ 9) et le retrancher de celui de l'extrait éthéré. Il n'est pas sans intérêt de rappeler ici que les graisses ne sont pas nécessairement toutes solubles dans l'éther de pétrole : telle est par exemple l'huile de ricin, qui ne s'y dissout que dans certaines circonstances particulières.

Nous séparons ensuite par le filtre le reste de l'extrait éthéré de la partie non dissoute, nous lavons soigneusement et réunissons les liquides pour les laisser évaporer à la température ambiante; en même temps nous desséchons la partie non dissoute, à la même température et aussi rapidement que possible.

§ **37**. — Avant d'évaporer l'extrait éthéré, on peut y rechercher la présence de la *chlorophylle*, en se guidant d'après les §§ 20, 132 et suiv. Nous avons déjà fait remarquer que cette substance se dissout plus facilement et plus complètement dans l'éther que dans l'éther de pétrole.

§ **38**. — L'extrait éthéré, obtenu par évaporation à la température ordinaire est réduit en poudre, ou, si cela n'est pas possible, mêlé avec du sable lavé ou de la silice pure et divisé très finement par trituration. On le traite ensuite par l'eau froide, et l'on recherche dans l'extrait aqueux certaines *substances solubles dans l'eau*, telles que l'*hématoxyline*, l'*acide gallique*, la *catéchine*, la *pyrocatéchine*, l'*acide salycilique*, l'*acide benzoïque*, la *salicine* ou d'autres glycosides. Quant aux alcaloïdes, on décèle plus facilement leur présence en

employant de l'eau aiguisée d'acide acétique ou d'acide sulfurique. On évapore une portion déterminée de l'extrait aqueux et l'on pèse le résidu.

Pour les réactions caractéristiques de ces composés, voyez: hématoxyline et substances analogues, § 150; acide gallique, etc., § 151; acides salicylique et benzoïque, §§ 26 et 34 ; glycosides, §§ 54 et suiv.; 165 et suiv. ; alcaloïdes, §§ 63 et suiv., 171 et suiv.

**§ 39.** — La *partie insoluble dans l'eau* est séchée et soumise ensuite à l'extraction à l'aide de l'alcool absolu.

Si la plante contient une forte proportion de résines, un certain nombre d'entre elles peut se dissoudre dans l'alcool, tandis que d'autres resteront non dissoutes. On détermine la proportion des substances solubles à la fois dans l'alcool et dans l'éther, en faisant évaporer l'extrait alcoolique et pesant le résidu.

Les opérations effectuées jusqu'à présent nous fournissent donc : *a*) la somme des substances solubles dans l'éther, *b*) le reste de la matière grasse non enlevée par l'éther de pétrole, *c*) la somme des substances solubles dans l'éther et dans l'eau, *d*) celle des substances insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'éther et dans l'alcool, *e*) la portion de l'extrait éthéré insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

**§ 40.** — Cela fait, nous avons à nous occuper maintenant de la détermination de la nature des *substances résineuses*, etc., solubles dans l'éther seulement, ou solubles à la fois dans l'éther et dans l'alcool.

L'*examen microscopique* nous révèle la présence des résines renfermées dans l'intérieur des cellules, généralement sous forme de granulations ou sur leurs faces externes. Elles sont caractérisées par leur insolubilité dans l'eau, leur solubilité dans l'alcool ou dans l'éther, et les colorations spéciales au contact de certains réactifs. D'après Müller elles se colorent en rouge en présence de la teinture alcoolique d'orcanette; en violet, ou en bleu après addition de fuchsine (Hanstein). Il existe encore d'autres réactifs (§ 146), pour l'étude microchimique des résines.

Après l'emploi du microscope, on aura recours à certains dissolvants, tels que le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'acétone, l'éther acétique l'alcool absolu bouillant, puis on précipitera leur solution éthérée concentrée par l'alcool, l'éther de pétrole ou quelqu'autre réactif.

D'autres essais auront pour objet la cristallisation, à moins que la substance dissoute par l'éther n'ait été obtenue sous cette forme. En évaporant lentement une solution faite à chaud à l'aide de l'un des dissolvants ci-dessus, on pourra obtenir la résine, soit à l'état cristallin, ou une partie seulement, sous cette forme, et une autre amorphe.

Si l'on arrive à un résultat concluant, il faut, autant que possible, déterminer la forme cristalline, et voir si le microscope permet de reconnaître des cristallisations de nature diverse, ce qui indiquerait la présence d'un mélange de ces corps (1).

(1) Masing a fait, à l'aide de ce procédé, l'analyse d'un pareil mélange de résines, retiré de l'agaric blanc (*Pharm. Zeitschr. f. Russland*, t. IX, p. 394, 1870).

§ **41**. — L'action dissolvante de la potasse alcoolique ou aqueuse pour la substance soluble dans l'éther, présente un intérêt particulier. Si la matière se dissout, on peut conclure à la présence d'une *résine acide* (V. § 145); si elle est insoluble, on peut avoir affaire soit à une *résine indifférente* ou à un *anhydride de résine* difficilement décomposable. Pour faire ces essais, ainsi que d'autres, dont il sera question plus loin, on aura recours à une plus forte quantité de substance, préparée spécialement dans ce but.

Si l'on avait affaire à une résine indifférente ou à un anhydride difficilement décomposable, on pourra, après l'avoir purifié par une nouvelle cristallisation, ou par précipitation, etc., procéder à son analyse élémentaire. On examinera ensuite s'il se colore ou non en présence de l'acide sulfurique concentré, ou de l'acide sulfurique et du sucre; de plus si, après traitement par une solution éthérée de brome, il donne naissance à un produit de substitution, on étudiera la composition de ce dernier. On verra ensuite si l'anhydride se dissout plus ou moins facilement dans l'acide nitrique et si, après addition d'eau, il se précipite sans altération ou à l'état de produit nitré. On recherchera enfin s'il y a eu formation d'acide picrique (1), d'acide oxalique (§§ 81 et 219), d'acide succinique (§ 220) ou d'autres produits d'oxydation.

§ **42**. — Il importe ensuite de reconnaître les produits qui se forment sous l'*influence de l'hydrate de potasse ou de soude en fusion* (2). A cet effet, on mélange la substance résineuse finement pulvérisée (pas plus de 10 grammes à la fois), avec 6-8 parties d'hydrate alcalin; on introduit la matière par portions, dans un creuset d'argent d'une assez grande capacité; on chauffe et on mélange de temps en temps, jusqu'à ce que la masse soit uniformément fondue. Après le refroidissement on fait dissoudre dans l'eau le contenu du creuset et on sursature légèrement la solution par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Les principaux produits de décomposition qui ont pu prendre naissance sont : les acides gras, surtout les acides butyrique et valérianique (V. §§ 25, 34 et 139), le pyrogallol, la phloroglucine et la résorcine, les acides benzoïque (§ 26), paraoxybenzoïque et protocatéchique. La plupart de ces substances peuvent être enlevées de la liqueur préalablement acidifiée, par agitation avec de l'éther. Quant aux acides gras volatils, on pourrait les éliminer auparavant au moyen de l'éther de pétrole.

En opérant de cette façon, on peut séparer la *résorcine* par agitation avec l'éther, et l'obtenir ensuite par distillation, sous forme d'une substance cristalline d'une saveur douceâtre, qui se colore en violet foncé par le chlorure ferrique, en violet par une solution de chlorure de chaux et en rose par l'ammoniaque. Elle réduit la solution ammoniacale d'argent et fond vers 99°.

La *phloroglucine* est d'une saveur sucrée, et possède la plupart des réactions

(1) Cristaux jaunes, amers, articulés par paires, difficilement solubles dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Leur solution dans la potasse passe au rouge de sang, lorsqu'on la chauffe avec le cyanure de potassium, le sulfure de potassium ou le sucre de raisin.

(2) Hlasiwetz et Barth (*Anal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXXX, p. 354, 1864).

de la résorcine; mais elle se colore en rouge violacé par le chlorure ferrique, et passagèrement en jaune rougeâtre par le chlorure de chaux. Elle fond vers 220°.

Le *pyrogallol* a une saveur amère; il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à 115°; fait passer au minimum les sels ferriques, qui le colorent en noir bleuâtre. Il réduit à l'état métallique les sels d'argent, d'or, de platine et de mercure. Ses solutions alcalines rougissent rapidement à l'air et passent ensuite au brun. Avec l'eau de chaux, il se produit une coloration d'abord violette, puis pourpre.

L'*acide protocatéchique* présente une réaction acide. Il se dissout difficilement dans l'eau; il est sans action sur les sels de protoxyde de fer pur, mais colore en vert ceux de sesquioxyde; au contact d'un mélange des deux, on obtient du violet. La couleur verte produite par le chlorure ferrique passe au rouge en présence de la potasse, puis au violet, après addition d'acide chlorhydrique. L'acide protocatéchique réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Il se différencie des trois composés précédents en ce qu'il ne réduit pas la solution alcaline de tartrate de cuivre. L'acétate de plomb le précipite, et le précipité est soluble dans l'acide acétique.

L'*acide paraoxybenzoïque* fond à 210°. Il se dissout difficilement dans l'eau froide et produit avec le chlorure ferrique un précipité jaune, facilement soluble dans un excès de réactif.

Pour l'orcine et la β-orcine, voyez § 158 (1).

§ **43**. — Nous avons fait remarquer déjà, § 27, qu'il pouvait être utile de soumettre une portion de la résine à la *distillation sèche*. Parmi les produits de cette opération, se trouvent l'*ombelliférone*, substance fluorescente, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, et fusible à 240°; la pyrocatéchine (§ 151), qui se colore en vert par les sels de protoxyde de fer; le *pyrogallol*, etc.

§ **44**. — Les recherches exposées aux §§ 40-43, sont également applicables au reste du mélange résineux obtenu par l'éther, par exemple, à la portion extraite *au moyen de l'alcool*. On y constatera la présence des résines acides plus souvent encore que dans la portion insoluble dans l'alcool. Si la matière se dissout partiellement ou entièrement dans une solution aqueuse de potasse, on filtrera la liqueur, et, sans l'acidifier, on l'agitera avec de l'éther, pour voir si ce dissolvant enlève quelque substance. C'est à l'aide de ce procédé que nous avons isolé la *paeoniafluorescine* des semences de pivoine (§ 147). On recherchera en outre l'*acide chysophanique* et les substances analogues (§§ 148 et 149), le quercitrin et la quercétine (§ 152), et en général tous les composés mentionnés aux §§ 150-158.

§ **45**. — Remarquons encore l'action qu'un hydrate alcalin peut exercer sur certains anhydrides, qui se rapprochent des résines, par exemple, la *santonine*. Ces derniers peuvent donner naissance à des sels alcalins, qu'un excès d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique ne décompose pas nécessairement en anhydride insoluble. La santonine en solution alcaline, fournit, dans ce cas, de l'acide santonique soluble dans l'eau.

(1) Pour l'acide férulique v. *Jahresb. f. Pharm.*, p. 95, 1866.

Si elle est mélangée avec une résine acide ordinaire, celle-ci peut être précipitée de la solution alcaline à l'aide de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétique, et être recueillie de suite sur filtre. Le liquide filtré n'abandonne la santonine qu'après plusieurs jours de repos, ou par agitation avec du chloroforme. Nous avons fondé sur cette observation une méthode destinée au dosage de la santonine; nous la décrirons § 154.

§ **46.** — On peut aussi extraire directement par l'éther une partie de la plante réduite en poudre, et peser la matière dissoute. Dans la plupart des cas, le poids de l'extrait équivaudra à celui de la somme des substances successivement éliminées par l'éther de pétrole (§ 9) et par l'éther (§ 36). Si néanmoins il n'en était pas ainsi, il faudrait faire sécher la partie insoluble de la poudre et opérer son extraction à l'aide de l'éther de pétrole. On obtiendrait probablement de cette façon un principe qui ne rentre pas dans le groupe des huiles essentielles ou des huiles grasses. Le résidu, épuisé par l'éther, et puis par l'éther de pétrole, soumis à la dessiccation, peut être traité ultérieurement par le chloroforme ou le sulfure de carbone bouillants, afin de rechercher la présence d'autres substances de la nature du caoutchouc (§ 127).

## IV

### ANALYSE DES SUBSTANCES SOLUBLES DANS L'ALCOOL ABSOLU : RÉSINES, PRINCIPES AMERS, ALCALOÏDES, TANNINS, GLUCOSES, ETC., ETC.

§ **47.** — Le reste de la plante, épuisé par l'éther de pétrole et par l'éther (§ 36), est enlevé du filtre, desséché à la température ambiante et traité par l'alcool absolu, dans la proportion de 10 centimètres cubes pour 1 gramme de substance primitive. On laisse macérer pendant cinq à sept jours et l'on remplace l'alcool évaporé durant l'opération. On mélange intimement la matière, et on jette sur le même filtre qui a servi aux opérations précédentes, en ayant soin d'éviter toute évaporation. On prend une portion déterminée, environ 10 centimètres cubes du liquide filtré, on le fait évaporer dans une capsule de platine tarée, on dessèche le résidu à 110 degrés, jusqu'à poids constant, et on le pèse. Après incinération, on retranche de son poids celui des cendres obtenues; on arrive de cette façon au poids total des substances, insolubles dans l'éther de pétrole et dans l'éther et solubles dans l'alcool.

Après avoir lavé le filtre avec de l'alcool absolu et réuni les eaux de lavage au reste du liquide filtré, on concentre dans un matras, ou plutôt on distille dans le vide; on introduit le liquide concentré dans une capsule de verre, et on achève la dessiccation sur de l'acide sulfurique à la température ordinaire.

§ **48.** — Le résidu sec ainsi obtenu est traité par un volume connu d'eau. Pour déterminer la proportion des substances solubles à la fois dans l'eau et dans l'alcool, on évapore un volume déterminé de l'extrait aqueux, et on pèse le résidu après l'avoir desséché à 110 degrés jusqu'à poids constant.

Le reste de l'extrait aqueux est réservé pour les essais qui seront décrits aux §§ 49, 50 et 70. La partie non dissoute dans l'eau est traitée à plusieurs reprises par de l'eau ammoniacale (1 : 50), aussi longtemps que celle-ci, se charge de quelque matière. L'extrait ammoniacal, légèrement acidifié par l'acide acétique, est évaporé à sec. Le résidu, repris par un peu d'eau, est jeté sur un filtre taré, puis lavé, séché et pesé. Les matières brunes, que l'on obtient dans ces opérations, constituent des *phlobaphènes* (§ 108; V. aussi §§ 160 et 163), c'est-à-dire des produits de décomposition du tannin.

La partie insoluble dans l'eau ammoniacale est desséchée sur de l'acide sulfurique, et peut être analysée à peu près de la même manière que les résines solubles dans l'éther (V. §§ 39-45, puis §§ 145 et 146).

Si l'on soupçonnait la présence d'un alcaloïde insoluble dans l'éther et soluble dans l'alcool, on pourrait à la suite du traitement par l'eau ammoniacale reprendre le résidu par de l'eau acidulée par l'acide sulfurique (V. pour les alcaloïdes les paragraphes 55 et suiv., 63 et suiv., 171 et suiv.).

### Recherche des tannins.

§ **49.** — L'extrait alcoolique, dont il a été question ci-dessus, repris par l'eau, fournit un liquide que l'on traite par un sel ferroso-ferrique et une solution de gélatine. S'il se produit une coloration noir bleuâtre dans le premier cas, et un précipité dans le second, on en décompose une portion par l'acétate de plomb, jusqu'à cessation de précipité. On jette ce dernier sur un filtre taré, on le lave rapidement, trois à quatre fois avec de l'eau (environ 3 à 5 centimètres cubes par opération), on fait sécher le filtre et on le pèse. Le précipité étant mis à part, on incinère dans un creuset de platine, d'abord le filtre avec du nitrate d'ammonium, puis le précipité lui-même, et on finit par calciner le tout, jusqu'à ce que la balance n'accuse plus de différence de poids. On retranche le poids de l'oxyde de plomb de celui du précipité plombique, et la différence constitue le poids de l'acide tannique, ou celui du principe amer précipitable par l'oxyde de plomb, ou encore celui de l'acide végétal précipitable par cette base (§ 80).

[On peut également chauffer le précipité plombique avec de l'acide azotique dans un creuset de porcelaine, à une douce température, au bain-marie, répéter, si cela est nécessaire, ce traitement à plusieurs reprises et calciner plus tard sans ajouter de nitrate d'ammonium].

Le liquide, séparé du précipité plombique, réuni à l'eau de lavage, est soumis au traitement décrit § 70.

§ **50.** — Une même portion de l'extrait aqueux (§ 48) est traitée comme la première, mais en substituant l'acétate de cuivre à l'acétate de plomb (§ 52, II). On retranche le poids de l'oxyde de cuivre, déterminé comme ci-dessus, de celui du précipité. Si les deux essais accusent la même quantité de substance organique précipitable, on peut être à peu près certain qu'on n'a affaire qu'à du tannin. Si les deux résultats diffèrent, en tant que l'acétate de plomb a fourni un précipité plus abondant que l'acétate de cuivre, on pourra admettre sans

grande erreur que le premier renferme, indépendamment du tannin, d'autres substances encore, telles que, par exemple, un principe amer, ou des acides, en quantité à peu près égale à la différence du poids des deux précipités. Dans ces circonstances, la quantité de substance organique, renfermée dans le précipité cuivrique, exprime approximativement le poids du principe tannique.

Mais en raison de la grande variété des tannins, répandus dans la nature, ce résultat n'est pas rigoureusement exact.

§ **51.** — Les tannins en général possèdent à peu près tous les caractères analytiques suivants : en solution aqueuse, ils précipitent par la *gélatine*, les matières albuminoïdes, les acétates de plomb et de cuivre, le chlorure de zinc, etc. Ils réduisent, au moins à chaud, les solutions alcalines de cuivre en oxydule, les solutions d'argent et d'or à l'état métallique. Ils se colorent en *noir d'encre* ou en *vert foncé* au contact des sels ferroso-ferriques. Ils transforment la peau en cuir. Un certain nombre d'entre eux sont précipités par les acides minéraux, par l'émétique, par les alcaloïdes. Cependant on remarque quelquefois que si une plante renferme du tannin en même temps qu'un alcaloïde, leur combinaison naturelle n'est pas difficilement soluble.

La *recherche microscopique de l'acide tannique* se base sur les réactions des sels de fer, et sur cette particularité dont jouissent les cellules qui la renferment, d'être colorées en brun rouge par le bichromate de potasse, en rouge violacé par l'aniline, en rouge pâle ou en violet par une solution étendue d'iodochlorure de zinc (§ 249. Rem.).

Comme la grande *variété des tannins* (§ 159 et suiv.) rend extrêmement difficile la fixation de règles générales pour leur recherche, nous avons fait étudier par nos élèves (1) l'action qu'exercent sur ces composés les principaux réactifs employés jusqu'à présent à leur dosage. Avant de donner le résumé succinct de ces résultats, faisons remarquer qu'à notre avis, le dosage du tannin, obtenu par extraction alcoolique, exécuté d'après nos indications, est en tous points préférable à celui qui repose sur l'extraction au moyen de l'eau. Notre méthode suppose que la plante est très finement pulvérisée, que le tannin en question est insoluble dans l'éther exempt d'alcool, que l'extrait est distillé dans le vide et évaporé comme il a été dit au § 47. En employant pour cette opération l'alcool, déjà recommandé du reste par Lœwe, on a l'avantage d'exclure les matières mucilagineuses, telles que la pectine et autres, qui, dans certaines circonstances, influent sur l'exactitude du dosage. Il arrive souvent aussi que les plantes riches en substances albuminoïdes ne cèdent pas à l'eau la totalité de leurs acides tanniques, et que la solution aqueuse de ces principes s'altère plus facilement par la concentration que leur solution alcoolique. Il peut arriver sans doute que l'alcool absolu à froid ne se charge pas de tout le tannin contenu dans une plante très riche en albumine, mais nous préférons cependant, même dans ce cas, traiter par l'alcool bouillant la masse préalablement épuisée par l'éther, et nous abstenir de l'extraction par l'eau (V. aussi §§ 95 et 172).

(1) Günther (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1870, p. 161, 193 et 225), et *Beitr. z. Kenntniss der in Sumach, Myrobolanen, etc. vork. Gerbsaüren Diss. Dorpat*, 1871. — *Mémoires de l'Université de Dorpat depuis* 1872.

Nous devons insister ici sur la nécessité absolue d'éliminer l'alcool, qui a servi à dissoudre le tannin, puisque les dosages ultérieurs de ce principe doivent se faire presque tous dans des solutions aqueuses. Or, si ces dernières étaient mélangées d'une quantité même très faible d'alcool, il pourrait en résulter des erreurs relativement grandes.

§ **52.** — *Méthodes de dosage des acides tanniques.*

I. *Acétate de plomb.* On précipite le tannin par une solution d'acétate plombique (*Pribram*). Si l'on évite un trop grand excès de réactif, la précipitation de la plupart des tannins est complète. Ceux qui échappent partiellement à la précipitation, sont les tannins de la noix de galle, du cachou, du kino et du café, en raison de l'insolubilité incomplète de leurs sels de plomb. Il nous semble donc difficile d'effectuer le dosage au moyen d'une solution titrée de plomb, d'autant plus que les précipités n'ont pas toujours une composition constante. Il arrive en outre qu'un lavage prolongé à l'eau décompose la plupart des précipités plombiques (tannins d'écorce de chêne et d'écorce de saule) et que dans ces conditions une partie de l'acide tannique se redissout en subissant très probablement une modification plus profonde. C'est pour ces diverses raisons que nous avons recommandé plus haut de ne point faire la précipitation dans une liqueur trop étendue, de ne pas laver trop longtemps le précipité et de doser l'acide tannique par différence, en pesant le précipité sec avant et après calcination. Le procédé donne des résultats, en général, très satisfaisants pour le ratanhia, la tormentille, le sumac, le dividivi, les myrobolans, les écorces de chêne et de saule et parfois aussi la noix de galle.

II. L'*acétate de cuivre* a été proposé par Sackur (2). Ici encore le précipité obtenu possède rarement une composition constante. On a trouvé avantageux d'opérer en solution assez concentrée, de ne pas laver trop longtemps et de faire le dosage par les pesées, comme ci-dessus.

III. Le *chlorure d'étain* et le *chlorure d'étain ammoniacal* recommandés par Riesler-Beunat (3) et Persoz (4), précipitent la plupart des acides tanniques moins complètement que les deux réactifs précédents; en outre, les précipités se forment lentement, mais le plus souvent leur composition est assez constante. En nous reportant à ce qui précède, le dosage sera aussi exact que possible, si l'on pèse d'abord le précipité, rapidement lavé et séché à 100°, puis l'oxyde d'étain, calciné

(1) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. V, p. 455, 1866. — Jacobson (*Chem. techn. Repert.*, 1866, t. II, p. 85). — Stein (*Schweiz. polyt. Zeitschr.*, t. II, p. 169). — Gietl (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XI, p. 144, 1872). — Schmidt (*Zeitschr. d. Osterr. Apothekervereins*, t. XII, p. 374, 1874).

(2) *Gerberzeilung*, t. XXXI, p. 32. — Wolff (*Kril. Blätterfür. Forsl. und Jagdwissenschaft* t. XLIV, p. 167). — Fleck (*Wagner's Jahresber. f. techn. Chem.*, 1860, p. 531). — Hallwachs (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. V, p. 234, 1866).

(3) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. II, p. 287, 1863.

(4) *Traité de l'impression des tissus*, t. I, p. 282. La méthode de P., qui consiste à déduire la proportion de tannin du volume du précipité, donne, selon Gauhe (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. III, p. 130, 1864), et Cech (*Stud. über quant. Best. der Gerbsaüren. Inauguraldissertation*, Heidelberg, 1867), des résultats trop forts. A cette occasion, nous appellerons l'attention sur les travaux de ces deux auteurs, qui ont pour objet la critique des principales méthodes de dosage de l'acide tannique.

après addition de nitrate d'ammoniaque. Le poids du tannin s'obtient par différence. Mais comme la partie défectueuse de cette méthode n'est pas compensée par l'unique avantage dont il a déjà été question, nous ne nous y arrêterons pas plus longuement.

IV. L'*émétique*, recommandé par Gerland (1) et Koller (2) pour le titrage de l'acide tannique, ne donne de résultats satisfaisants que dans quelques cas particuliers, puisque, même après addition d'une solution de sel ammoniac, il est difficile de saisir le moment où la réaction est terminée. Une partie des acides tanniques précipités se décompose d'ailleurs rapidement; d'un autre côté, certains tannins, celui de la rhubarbe, par exemple, ne sont même pas précipités par le réactif en question.

V. Terreil (3), Carpené (4) et Barbiéri (5) emploient une *solution ammoniacale d'acétate de zinc*. Ces auteurs prescrivent d'effectuer la précipitation en solution bouillante par un excès de réactif, de concentrer la liqueur par évaporation et de la laisser refroidir; de recueillir ensuite le précipité sur un filtre, de le dissoudre dans de l'acide sulfurique étendu, et de titrer l'acide tannique par le caméléon. Tout en acceptant cette méthode pour un grand nombre de cas, il arrive cependant que les composés zinciques des tannins réduisent l'hypermanganate de potasse d'une manière différente, et, pour qu'elle fût applicable d'une manière générale, il faudrait par conséquent connaître le coefficient de réduction de la liqueur titrée.

VI. Handtke (6) se sert d'*acétate ferrique* additionné d'acétate de soude pour le dosage des tannins de l'écorce de chêne, des noix de galle, de dividivi, du sumac et du cachou. Mais il fait remarquer que ce réactif ne peut pas convenir pour les rhubarbes, les fougères, le café et d'autres plantes; de plus pour avoir des résultats satisfaisants avec les premiers, il importe d'opérer en solution concentrée; dans ces conditions seulement les précipités contiendront 45,8 p. 100 d'oxyde de fer.

La méthode colorimétrique de Wildenstein (7), basée sur l'intensité des taches produites par une solution de tannin sur du papier imprégné de citrate de peroxyde de fer, fournit des résultats encore moins précis.

VII. Monier (8), Cech, Löwenthal (9) et d'autres ont démontré que, le titrage à l'*hypermanganate de potasse*, donnait des résultats satisfaisants pour les besoins de l'industrie. Ces auteurs s'accordent à dire qu'il importe, pour la réussite de l'opération, d'employer des solutions très étendues (environ 1 : 400) et de titrer avant d'obtenir une oxydation complète.

(1) *N. Jahresb. f. Pharm.*, t. XXVI, p. 20, 1866.
(2) Koller a déterminé par cette méthode le tannin des écorces d'oranges (*N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXV, p. 206, 1866).
(3) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XIII, p. 243, 1874.
(4) *Ib.*, t. XV, p. 112, 1876.
(5) *Ib.*, t. XVI, p. 123, 1877. — Kathreiner, *ib.*, t. XVIII, p. 113, 1879.
(6) *Journ. f. pr. Chem.*, t. LXXXI, p. 345.
(7) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XIII, p. 243, 1874.
(8) *Compt. Rend.*, t. XLVI, p. 447.
(9) *Journ. f. pr. Chem.*, t. LXXXI, p. 150.

Löwenthal a fixé comme suit la manière de procéder; on mélange les extraits à examiner, avec une quantité connue d'une solution de carmin d'indigo, dont on a préalablement déterminé le titre au moyen de l'hypermanganate de potasse. On décompose ce mélange par l'hypermanganate, jusqu'à ce que la couleur bleu d'indigo ait été remplacée par une couleur verte. En vue du contrôle, on fait des essais préalables avec des quantités pesées du même acide tannique à l'état de pureté, afin de déterminer son titre par rapport au réactif. Günther a reconnu de cette façon que 16 p. d'oxygène de l'hypermanganate oxydaient 32,5 p. de tannin de noix de galle, 33 p. de tannin de sumac, 25 p. (5,54) de tannin de cachou, 24 p. (5,32) d'acide catéchique (1), 28 p. de tannin de kino, 34-37 p. de tannin de ratanhia, 35 p. de tannin de tormentille, 34 p. de tannin de café, 32 p. de tannin d'écorce de chêne.

Neugebauer a déterminé le tannin contenu dans l'écorce de chêne au moyen de l'hypermanganate de potasse, en mettant à profit la propriété du charbon animal d'absorber complètement le tannin en solution aqueuse. Il partage à cet effet l'extrait en deux parties égales, il titre l'une d'elles directement au moyen du caméléon, l'autre après traitement préalable au moyen du charbon animal. La différence représente le tannin, en admettant que les substances, oxydées dans la liqueur traitée par le charbon animal, soient d'une autre nature. Löwenthal (V. plus loin) établit directement le titre d'une moitié de la liqueur et celui de l'autre moitié, après avoir précipité le tannin par la gélatine (XII). Le volume de l'hypermanganate employé pour ce même titrage est retranché du premier, et la différence des deux sert à calculer la proportion de tannin.

Si la solution renfermait de l'acide gallique en même temps que de l'acide tannique, ou bien de la catéchine et du tannin de cachou, on pourrait, par le procédé Löwenthal, doser approximativement chacune des deux substances (V. § 164 et suiv.). L'addition de gélatine n'entraîne qu'une légère erreur, le plus souvent négligeable.

VIII. Löwenthal emploie le *chlorure de chaux en présence du carmin d'indigo;* mais ses résultats sont généralement trop forts, à cause de la présence d'autres substances.

Les méthodes de Comaille (2) et de Millon (3), basées sur la réduction de l'*acide iodique* par le tannin, ne donnent pas de résultats exacts, Cech (4).

M. Jean (5) propose de se servir de la décoloration produite par le tannin dans une *solution d'iode* en présence du carbonate de soude. L'expérience démontre que 1 p. de tannin de noix de galle décolore 4 p. d'iode. L'auteur se base sur cette donnée pour effectuer le titrage d'autres principes tanniques, car l'iode est décoloré également par l'acide gallique. Si donc on avait affaire à un mélange

(1) Les chiffres relatifs au tannin de cachou et à l'acide catéchique sont inexacts par suite d'une erreur de calcul; la correction donne les chiffres renfermés dans les parenthèses. Lehmann, en reprenant ces expériences, a trouvé pour le tannin du cachou 5,14 et pour la catéchine 4.84 (*Dissert. Dorpat*, 1880).

(2) *Comptes rendus*, t. LIX, p. 599, 1864.

(3) *Annal. de Chim. et de Phys.*, 3 s., t. XII, p. 26.

(4) *Loc. cit.*

(5) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XVI, p. 123, 1877.

des deux acides, il conseille de faire d'abord leur dosage total, et de déterminer ensuite l'acide gallique seul, dans une autre portion de la liqueur, après avoir séparé préalablement l'acide tannique par la gélatine ou par la peau. Lorsque la solution contient 1 p. de tannin sur 1000 p. d'eau, elle est propre au dosage. Avant l'opération on ajoute une solution de carbonate de soude cristallisé à 25 p. 100, dans la proportion de 2$^{cc}$ pour 10$^{cc}$ de la liqueur tannique. Cette méthode toutefois nous paraît défectueuse, parce que beaucoup d'autres composés organiques se comportent comme le tannin.

IX. Mittenzwey et Terreil (1) effectuent le dosage du tannin en se basant sur la propriété dont jouit ce composé d'absorber promptement l'*oxygène* de l'air en présence de l'hydrate de potasse. Mais cette méthode doit être rejetée dans la plupart des cas. Cech a déjà fait voir que les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants, même pour les tannins les plus répandus.

X. Il en est de même pour la méthode de Wagner (2), basée sur l'emploi d'une liqueur titrée de *sulfate de cinchonine*, que l'on colore en rouge au moyen d'acétate de rosaniline dans la proportion de 0$^{gr}$,08 à 0$^{gr}$,1 par litre. Presque tous les auteurs qui ont cherché à contrôler cette méthode, ont trouvé qu'elle n'était applicable que dans un petit nombre de cas, selon que la rosaniline colore ou non la liqueur, à l'instant précis où tout le tannin est précipité par la cinchonine. Bien que l'apparition de la teinte rouge doive marquer la fin de la réaction, il est démontré qu'elle se produit avec certains acides tanniques longtemps avant leur précipitation complète. Mais on pourrait arriver à de meilleurs résultats, en employant un excès de réactif pour précipiter tout l'acide tannique, filtrant, et déterminant la cinchonine excédante au moyen d'une liqueur titrée d'iodure de mercure et de potassium; c'est ainsi que Clark a déterminé l'acide tannique, dans le thé (§ 65).

XI. On emploie très souvent pour effectuer ces dosages, l'action de la *gélatine* ou de la *peau* sur l'acide tannique. On peut dans ce cas suivre deux voies : la première consiste à priver un morceau de peau de toutes les substances solubles à froid dans l'eau et dans l'éther de pétrole, et à déterminer l'augmentation de son poids à la suite d'un contact prolongé avec la solution de tannin. Dans la seconde, on prend les densités de la solution avant et après l'absorption du tannin et on déduit de leur différence la proportion de ce dernier. Hammer (3) a dressé, pour le tannin de la noix de galle, une table qui donne les résultats à la suite d'une simple lecture. Quand il s'agit du dosage d'autres tannins, à l'aide de cette méthode, on peut construire à l'avance une table entièrement semblable à la précédente.

XII. Comme la gélatine précipite le tannin, on a essayé de calculer le poids de cette substance d'après celui du précipité obtenu. Mais il se présente ici un

(1) *Journ. f. prak. Chem.*, t. XCI, p. 81. — *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. III, p. 484, 1864. — Terreil (*Zeitschr. der österr. Apoth.*, t. XII, p. 377, 1874). *Bull. soc. chim.* 1874, p. 216.

(2) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. V, p. 1, 1866. — Salzer, *ib.*, t. VII, p. 70, 1868. — Büchner, *ib.*, p. 139. — Clark (*Americ. Pharm. Journ.*, t. XLVIII, p. 558, 1876).

(3) *Journ. f. pract. Chem.*, t. LXXXI, p. 159. — Löwe (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. IV, p. 365, 1865). — Hallwachs et Cech, *loc. cit.* — Davy avait déjà effectué le dosage au moyen d'une peau (*Chem. News*, 1863, p. 54, et *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. II, p. 419).

inconvénient qui consiste en ce que les précipités ne sont pas entièrement insolubles et que leur composition n'est pas assez constante; ils ne peuvent donc pas être employés au dosage. Ils se dissolvent, en effet, en assez forte proportion dans l'eau pure qui sert à les laver.

Pour se servir avec avantage du réactif indiqué, il faut effectuer la précipitation en présence d'une substance capable de diminuer la solubilité du composé gélatino-tannique, au moyen d'une solution de gélatine, dont le titre a été préalablement établi d'après le tannin pur qu'il s'agit de doser, et continuer l'opération aussi longtemps qu'il se produit un précipité. Pour diminuer la solubilité de ce dernier, on a recommandé d'ajouter de l'alun (Müller) (1), ou de préférence du chlorhydrate d'ammoniaque (Schulze) (2), ou du chlorure de sodium (Lowenthal), mélangé de 10 vol. d'acide chlorhydrique (densité 1,12) pour 100 vol. de liqueur. Quand il s'agit du tannin de noix de galle on peut employer les solutions saturées de ces sels. Pour les autres tels que : tannins du chêne, du saule, de l'orme, il est préférable d'employer des solutions plus étendues (3). Si l'on choisit le mélange de Loewenthal, il est bon d'agiter fortement pendant cinq minutes après avoir ajouté la solution de gélatine. La quantité de tannin rendue insoluble varie suivant la nature du tannin. C'est ainsi que 100 p. de gélatine précipitent 77 p. de tannin de noix de galle en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. D'après Johanson ce nombre équivaut à 120 p. de tannin anhydre, 132 p. de tannin de cachou et 139 p. (d'après Lehmann), 130 p. de tannin de Kino, 130 à 132 p. de tannin de ratanhia, 130 p. de tannin d'écorce de chêne, 168 p. de tannin de tormentille (Günther). La gélatine ne précipite pas les acides gallique et catéchique.

§ **53.** — Pour rechercher l'une de ces deux substances, on peut précipiter les tannins par la gélatine, filtrer, puis précipiter par l'alcool l'excès de gélatine, distiller l'alcool dans le vide, puis séparer l'acide en question par agitation avec l'éther ou l'éther acétique. Si l'on a évité un trop grand excès de gélatine, on peut se dispenser de traiter par l'alcool. On pourrait même traiter une portion de la solution aqueuse (§ 48) par agitation répétée avec l'éther. Les acides gallique et catéchique se séparent à l'état cristallisé par l'évaporation de leurs solutions éthérées, le plus souvent sous forme d'aiguilles feutrées (V. §§ 151 et 165).

(1) *Archiv. f. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 147, 1845. Gauhe emploie comme réactif indicateur de l'iodure d'amidon, mais sans grand succès (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. V, p. 232, 1866). La solution de fer indiquée par Cech n'est pas plus avantageuse. — Hallwachs, *loc. cit.*

(2) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. V, p. 455, 1866. — Salzer, *ib.*, t. VII, p. 70, 1868, et Johanson (*Bertr. z. Chem. der Eichen, Weiden-und Ulmenrinde, Diss. Dorpat*, 1875, p. 72 et p. 76). — Lehmann, *loc. cit.* — Critique des principales méthodes de dosage du tannin, par Löwenthal (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XI, p. 33 et p. 201, 1877, et t. XX, p. 91, 1881).

[(3) Par la raison qu'un certain nombre de tannins (ceux du châtaignier et du kino, par exemple) sont précipités de leurs solutions aqueuses. En effet, quand on veut déterminer le principe actif du châtaignier au moyen d'une solution titrée de gélatine, on trouve qu'après addition préalable de chlorure sodique dans la liqueur primitive, les résultats fournis par le procédé volumétrique sont trop faibles. Nous avons essayé, dans ces derniers temps, d'employer le chlorure de sodium pour faire la séparation de quelques-uns de ces principes, parce que le sel précipite les uns sans agir sur les autres, et nous avons réussi, dans certains cas, à redissoudre dans l'eau le composé tannique insoluble et à éliminer par la dialyse le sel marin qui avait servi à sa précipitation.]

Les poids des résidus secs expriment assez exactement les proportions des deux substances; néanmoins si le résultat paraît douteux, en raison d'un mélange trop abondant de substances amorphes ou colorées, on pourrait le vérifier, comme nous l'avons vu, par un titrage au moyen de l'hypermanganate de potasse. Du reste les acides gallique et catéchique que l'on pourrait obtenir, au cas où la plante eût été épuisée par l'éther avant de l'avoir été par l'alcool, ne peuvent se trouver que dans l'eau par laquelle on a traité l'extrait éthéré (V. §§ 38 et 151).

Quant aux *acides libres* de l'extrait alcoolique, voir § 82 et § 159.

### Recherche des glucosides, des matières amères des alcaloïdes, etc.

§ **54.** — Si la solution ne contient pas de tannin ni de substances analogues (§ 48), elle peut avoir une saveur spéciale ou jouir d'autres propriétés, indiquant la présence d'*une matière amère*, d'un *glucoside* ou d'un *alcaloïde*, insolubles dans l'éther et solubles dans l'alcool. Pour déceler ces composés dans la liqueur, obtenue en traitant par l'eau le résidu de l'extrait alcoolique, on soumet la solution aqueuse successivement à l'action dissolvante de divers véhicules, insolubles ou difficilement solubles dans l'eau, afin de *séparer ces corps par l'agitation*. On peut traiter de la même manière la liqueur obtenue en épuisant par l'eau le résidu de l'extrait éthéré (§ 38). Nous conseillons d'avoir surtout recours à l'éther de pétrole, à la benzine et au chloroforme, d'employer ces dissolvants précisément dans cet ordre, et de faire deux séries d'opérations : la première, en acidulant la liqueur avec un peu d'acide sulfurique; la seconde, en la sursaturant avec de l'ammoniaque. Nous avons exposé ce procédé dans diverses publications, par exemple, Ermittelung der Gifte (1). Après chaque opération on enlève le dissolvant, on agite le liquide avec de l'eau pure; on soutire une seconde fois le véhicule, puis on l'évapore et l'on examine le résidu. Lorsqu'on est parvenu à isoler à l'aide de l'éther de pétrole une substance en quantité appréciable, on renouvelle l'opération avec une autre proportion du même dissolvant, jusqu'à ce que ce dernier n'enlève plus que des traces de matière. Ce n'est qu'à la suite de cette opération qu'on emploie un autre véhicule, et l'on continue ainsi jusqu'à la fin. Tous ces dissolvants doivent être rectifiés peu avant leur emploi. Il faut avoir soin de se servir d'éther de pétrole aussi volatil que possible, et de benzine bouillant à 81° et capable de donner de la nitrobenzine avec l'acide nitrique fumant.

§ **55.** — La liqueur acidulée par l'acide sulfurique cède à l'éther de pétrole des matières amères, des acides et des alcaloïdes dont nous choisirons les plus connus pour exemples :

*Acide salycilique* (§ 26), *principes âcres du capsicum*, etc. (§ 126) : ces deux substances pourraient être recherchées dans l'extrait éthéré. L'acide salycilique est enlevé plus facilement par agitation avec la benzine ou l'éther, qu'avec l'éther de pétrole.

(1) *Russ. Arch. f. Gerichtl. Med. und Pharm.*, t. I, p. 119. — *Zeitschr. f. Russl.*, 5e année, p. 85; 6e année, p. 663. *Manuel de toxicologie*, trad. franç., par le prof. Ritter.

*Pipérin* : la majeure partie de ce corps reste dans la partie de l'extrait alcoolique, que l'eau ne dissout pas (V. §§ 171 et 178).

*Absynthine* : incomplètement enlevée par l'éther de pétrole. *Résine de houblon* (§ 156).

La benzine enlève à la même liqueur : la *santonine* (§ 154); la *caryophylline* (§ 167); la *cubébine* (§ 155); la *digitaline*, mais celle-ci reste en majeure partie dans la portion de l'extrait éthéré, qui est insoluble dans l'eau (§ 155); la *gratioline* (§ 167); la *cascarilline* (§ 156); l'*élatérine* (§ 156); la *populine* (§ 167); la *coloeynthine* (§ 167); l'*absynthine* (§ 156); la *quassine* (§ 156); la *ményanthine* (§ 167); l'*éricoline* (§ 155); la *daphnine* (§ 167); la *matière amère du cnicus benedictus* (§ 168); la *caféine* (§§ 171 et 176); le *pipérin* (V. plus haut); la *colchicéine* (§ 171); la *berbérine* (une petite quantité seulement est enlevée par la benzine) — (V. § 171).

Le *chloroforme* enlève à la solution acide les mêmes substances que l'éther de pétrole et la benzine, et d'autres encore telles que : l'*acide benzoïque* (§ 26); la *digitaléine* (difficilement soluble dans l'éther, § 155); la *convallamarine* (§ 167); la *saponine* (insoluble dans l'éther et difficilement soluble dans l'alcool, §§ 77 et suivants, et 167); la *sénégine* (id.); la *physaline* (§ 167); la *syringine* (§ 167); l'*esculine* (§ 167); la *picrotoxine* (§ 155); l'*helléboréine* (§ 167); la *cinchonine* (insoluble dans l'éther, §§ 171, 182 et 184); la *théobromine* (§ 177); la *papavérine* (§ 171); la *narcéine* (§ 171); la *colchicine*, la *solanidine*, la *quebrachine* et la *pilocarpine* (1).

§ 36. — Lorsqu'on agite la solution avec du chloroforme, on s'expose à commettre une erreur, due à la solubilité partielle du liquide dans l'eau, car si après sursaturation par l'ammoniaque de la liqueur acide, on recommence à l'agiter avec de l'éther de pétrole, ce dernier ne sera plus à l'état pur, mais mélangé d'une petite quantité de chloroforme. On fera donc bien d'agiter encore avec de l'éther de pétrole la liqueur acide, qu'on a traitée par le chloroforme, afin d'enlever ce qui reste encore de ce dissolvant. On sursature ensuite par l'*ammoniaque*, et on agite successivement avec l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme. Pour rechercher certains poisons dans la solution ammoniacale, nous employons les trois dissolvants dans l'ordre indiqué ci-dessus et nous finissons par épuiser la liqueur au moyen de l'alcool amylique, qui enlève facilement à leur solution aqueuse la *morphine*, la *solanine*, (§ 171), la *salicine* (§ 167), et quelques autres substances.

La liqueur *ammoniacale* cède aux trois dissolvants de préférence les alcaloïdes, et, en particulier à l'*éther de pétrole*, des traces de *strychnine*, de *brucine*, d'*émétine*, de *vératrine*, de *sabadilline*, de *sabatrine*; mais toutes ces substances passent bien plus facilement et plus complètement dans la benzine et le chloroforme.

[(1) Quand on agite les solutions aqueuses des sels neutres de pilocarpine avec du chloroforme ou de l'éther, la moitié de l'alcaloïde environ entre en dissolution. Le composé se dédouble, dans ce cas, en un sel acide, soluble dans l'eau ; la seconde moitié de l'alcaloïde, au contraire, reste à l'état libre dans le véhicule employé. Il s'ensuit, par conséquent, que les mêmes dissolvants enlèvent également un peu de pilocarpine à ses sels acides].

L'éther de pétrole est surtout avantageux dans la recherche des *bases végétales* dites *volatiles*, qui sont liquides à la température ordinaire, telles que la *coniine*, la *méthylconiine* (et la *conydrine*), la *nicotine*, la *lobéline*, la *spartéine*, les *alcaloïdes du piment*, du *capsicum* et du *sarracenia purpurea*. Il dissout également l'*aniline*, la *triméthylamine* et les composés analogues (§§ 171 et 293).

Dans la recherche qualitative des alcaloïdes facilement volatils, nous conseillons de traiter, comme suit, leur solution dans l'éther de pétrole, obtenue par agitation. On évapore la liqueur à la température de 20° environ dans une capsule de verre, préalablement humectée d'acide chlorhydrique concentré, afin de retenir au moins une partie des bases à l'état de chlorhydrates. Au lieu de l'acide chlorhydrique aqueux, on peut se servir d'une solution faible et fraîchement préparée de gaz acide chlorhydrique dans l'éther.

La *benzine* enlève à la solution alcaline, outre les alcaloïdes susdits, l'*atropine*, l'*hoscyamine*, la *physostigmine*, la *pilocarpine*, la *gelsémine*, la *taxine*, la *conchinine*, la *narcotine*, la *codéine*, la *thébaïne*, la *delphinine* et la *delphinoïdine*, l'*aconitine*, l'*aspidospermine*, une trace de *cinchonine* (§ 171) et de la *péreïrine*.

Le chloroforme lui enlève les mêmes alcaloïdes, et en outre la *cinchonine*, la *papavérine*, la *narcéine*, les *alcaloïdes de la chélidoine*, de petites quantités de morphine (§ 171) et de la *nupharine*.

**§ 57.** — Le nombre des acides, principes amers, glucosides et alcaloïdes (V. § 21), isolés par ces opérations, est certainement très grand, et il serait facile de compléter la liste que nous venons de donner. C'est pour ce motif que notre méthode est avantageuse surtout lorsqu'il s'agit de l'*analyse qualitative* des plantes et des principes constitutifs, dont la composition est entièrement inconnue. Au lieu de traiter par l'eau les extraits éthérés et alcooliques, dans le cas où l'on se propose de rechercher les acides, les principes amers et les glucosides, il est clair qu'on pourrait préparer directement un extrait aqueux, en laissant digérer la plante à analyser avec de l'eau, au bain-marie, pendant plusieurs heures. De même, pour la recherche directe des alcaloïdes, on peut opérer la digestion de la matière avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique (1 : 50). Mais il faut se rappeler que dans les deux cas ces extraits aqueux obtenus directement renferment certaines substances, telles que du mucilage, etc., qui ne se trouvent pas dans les extraits préparés comme nous venons de le dire. Il s'ensuit donc l'inconvénient de s'opposer à l'action des dissolvants sur les composés, qu'on cherche à isoler par l'agitation, et, d'empêcher ultérieurement ce véhicule de se séparer de la liqueur aqueuse ; il est donc préférable de débarrasser la liqueur de toute substance qui pourrait augmenter sa viscosité, en l'évaporant en consistance de sirop (et en neutralisant la plus grande partie de l'acide par de l'ammoniaque ou de la magnésie), de précipiter ensuite par le triple environ de son volume d'alcool, de laisser reposer pendant douze à vingt-quatre heures dans un endroit frais, de filtrer et de retirer enfin la totalité de l'alcool par distillation.

**58.** — *Un certain nombre de principes amers, de glucosides et d'alcaloïdes ne peuvent être isolés par agitation avec les véhicules précédents*, parce que

leur persistance à rester en solution aqueuse est plus grande que leur tendance à passer dans un autre dissolvant, ou tout simplement parce qu'ils n'ont pas été dissous par l'eau. Parmi ces substances se trouvent par exemple les soi-disant glucosides résineux, contenus dans certaines convolvulacées. On les trouve mélangés aux résines, qu'elles accompagnent d'ordinaire dans les plantes (§ 153).

On peut se proposer de *purifier* les principes amers et les glucosides, solubles dans l'eau, mais difficiles à séparer par agitation avec un dissolvant. Pour arriver à ce résultat, on évapore leur solution aqueuse qui provient de l'extrait éthéré ou alcoolique; on reprend par le chloroforme, l'alcool ou l'éther, et on répète plusieurs fois cette opération. Si l'on parvient à enlever un principe amer à l'extrait éthéré au moyen de l'eau, sa purification devient plus facile que s'il provenait d'un extrait alcoolique; car le premier extrait est ordinairement exempt de tout mélange de glucoses et de tannins, tandis que le second en renferme souvent. On peut dans certaines circonstances procéder à sa purification, sans avoir recours au chloroforme ou à d'autres dissolvants, en faisant évaporer l'extrait aqueux, le reprenant par très peu d'alcool absolu, et en précipitant par l'éther les substances étrangères telles que le sucre, etc., etc.

**§ 59.** — Les *tannins qui accompagnent les principes amers*, etc., dans leurs solutions aqueuses peuvent souvent être fixés par digestion avec l'oxyde de plomb ou son hydrate. Pour séparer par exemple la salicine d'avec le tannin, on évapore à siccité l'extrait aqueux additionné d'oxyde de plomb, et on épuise le résidu par l'alcool. L'acétate de plomb basique peut aussi servir parfois à séparer un principe amer d'avec le tannin, certains acides végétaux, l'albumine, ou les principes pectiques, etc., etc. Il va sans dire qu'on devra s'assurer d'abord, que le principe amer n'est pas lui-même précipité par le sel de plomb, par l'oxyde ou son hydrate. S'il en était ainsi, on pourrait extraire le principe amer ou le glucoside de la combinaison plombique, en la décomposant par l'hydrogène sulfuré. On pourrait encore utiliser cette combinaison, surtout en l'absence du tannin, pour séparer le sucre, etc. Quand une solution renferme, en présence du tannin, un principe amer ou autre, précipitable par l'acétate basique de plomb, on peut précipiter d'abord les acides végétaux, le tannin, etc., par l'acétate neutre, puis par l'acétate basique (§§ 51 et 162).

**§ 60.** — Quand il s'agit de laver les *combinaisons plombiques des principes amers, des glucosides*, etc., obtenus comme nous venons de le dire, il est essentiel d'opérer aussi rapidement que possible, en les laissant déposer après les avoir mis en suspension dans l'eau. Les précipités de cette nature jetés sur filtre y forment un enduit tellement cohérent, que l'eau de lavage ne les pénètre pas, et s'écoule librement. Si la filtration est indispensable, il faut détacher le précipité, le remettre en suspension dans l'eau, et répéter l'opération à plusieurs reprises. Il faut éviter un lavage trop prolongé, parce qu'il provoque ordinairement une décomposition de ces précipités, et fait passer dans l'eau le principe amer, etc. Il faut également éviter autant que possible, la présence de l'acide carbonique dans l'eau de lavage.

Pour *décomposer* ces précipités plombiques, on emploie ordinairement l'hy-

drogène sulfuré, mais il faut qu'ils soient humides pour que l'action du gaz soit efficace. Au moment de sa formation, le sulfure de plomb peut retenir mécaniquement une portion du principe amer. Afin d'éviter la perte qui pourrait en résulter, on recueille le sulfure de plomb sur un filtre, et après l'avoir lavé, puis séché et pulvérisé, on le traite par l'alcool bouillant. Après l'évaporation de l'alcool, on évitera de se laisser induire en erreur par une cristallisation de soufre. Souvent il est avantageux de décomposer le précipité plombique, en le mettant en suspension, non dans l'eau, mais dans l'alcool. En vertu de sa densité élevée, le sulfure de plomb a de la tendance à se déposer; il entraîne alors avec lui les matières étrangères, telles que les matières colorantes, et laisse en solution le principe amer, etc.

Les règles que nous venons d'indiquer pour la décomposition des précipités plombiques s'appliquent encore au cas où l'on se propose d'isoler les tannins, les acides végétaux et autres substances analogues (§ 162).

§ 6 . — Pour prouver *qu'une substance est un glucoside*, on met à profit sa tendance à produire du glucose par dédoublement, sous l'influence des ferments — salive, émulsine, myrosine — ou des acides étendus et chauds. On fera bien d'examiner au préalable si le corps, aussi pur que possible, réduit ou non une solution alcaline de cuivre, soit à la température ambiante ou à l'ébullition.

L'*absence de réduction* facilite beaucoup l'analyse ultérieure. On fait bouillir, dans ce cas, la matière amère en question avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu (1 à 2 p. 100), et de temps à autre on y recherche le sucre par le réactif de Fehling. La durée du dédoublement est très variable: certains glycosides donnent la réaction du glucose au bout de quelques minutes; d'autres, au contraire, exigent une ébullition prolongée pendant plusieurs heures. Quelques-uns, enfin, se dédoublent plus facilement sous pression, dans des tubes fermés, ou en solution alcoolique (§§ 153 et 160) au contact des acides.

Les produits, qui accompagnent le glucose, lors du dédoublement des glucosides, sont parfois difficilement solubles dans l'eau, et la liqueur se trouble à mesure qu'ils prennent naissance, pendant l'ébullition, en présence d'un acide étendu. L'apparition de ce trouble constitue souvent la preuve du dédoublement, surtout quand le glucoside réduit, dès le début, la solution cupro-potassique. Si la décomposition est achevée, on peut, après refroidissement de la liqueur, séparer par le filtre le produit insoluble du dédoublement et continuer l'analyse. Si l'on a opéré en solution alcoolique, il suffit souvent d'ajouter de l'eau pour provoquer sa précipitation. Si le produit accessoire du dédoublement est soluble dans l'eau, on peut, pour le séparer, avoir recours à l'agitation avec des dissolvants.

Le glucose, obtenu dans ces circonstances, est examiné à la lumière polarisée et soumis à la *fermentation* (§ 204); quand on veut faire cet essai, il est préférable d'opérer le dédoublement à l'aide de l'acide sulfurique étendu, de neutraliser une portion de la liqueur à l'aide du carbonate de baryte, et d'introduire le mélange avec un peu de levure dans un eudiomètre à mercure, afin de constater le dégagement d'acide carbonique. Toutefois il faut débarrasser la liqueur des produits accessoires qui pourraient s'opposer à la fermentation alcoolique.

L'essai par fermentation est important dans le cas où le glucoside réduit direc-

tement la liqueur cupro-potassique. Si l'on obtient un premier résultat négatif avec le glucoside seul, c'est-à-dire sans addition d'acide, puis un second, avec production d'acide carbonique, après addition d'acide, on peut conclure à la présence d'un glucoside, surtout quand on a affaire à un composé soluble à froid dans l'éther ou dans l'alcool absolu. On exclurait ainsi les saccharoses et d'autres hydrates de carbone, susceptibles de fermenter dans les mêmes conditions, mais se comportant d'une manière différente à l'égard des dissolvants.

Après dédoublement du glucoside on sépare des produits de transformation et l'on détermine la quantité de glucose produit au moyen de la liqueur titrée de Fehling (§§ 83 et suiv., 200 et suiv.).

Certaines substances, analogues aux glucosides, fournissent sous l'influence des acides, non du glucose, mais des isomères de la mannite, *non fermentescibles* comme l'isodulcite, par exemple.

§ **62**. — Plusieurs *glucosides* jouissent, comme le sucre, de la propriété de produire une coloration rouge dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide gallique. On a voulu attribuer à cette particularité la valeur d'une réaction de groupement pour les glucosides ; mais comme un grand nombre de corps rougissent au contact seul de l'acide sulfurique, cette prétendue réaction caractéristique ne peut être d'aucune utilité dans l'analyse.

Voyez plus loin, § 165 et suiv., au sujet des glucosides.

§ **63**. — Nous avons indiqué § 58 les raisons pour lesquelles *certains alcaloïdes ne pouvaient être isolés par l'agitation.* Pour obtenir ces composés il faudrait préparer l'extrait comme il a été dit § 57, le priver de toutes les substances que les divers dissolvants peuvent enlever par l'agitation, et l'évaporer à siccité ; puis, reprendre le résidu sec, par certains véhicules, tels que l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc. Si le résidu est pâteux, on le divise en le mélangeant avec du sable quartzeux lavé, ou avec de la silice hydratée, et plus tard on le réduit en poudre très fine. L'épuisement n'est complet qu'autant que le résidu est pulvérisé aussi finement que possible (§§ 65 et 66).

Avant de procéder ainsi, il est bon de s'assurer de la *présence d'un alcaloïde*, en ajoutant les *réactifs généraux* à la solution préparée, selon le § 57, légèrement acidulée par l'acide sulfurique libre, en l'absence d'alcool. Ceux qui conviennent le mieux sont :

L'*iodure de potassium ioduré*, obtenu en faisant dissoudre de l'iode dans une solution d'iodure de potassium. La solution aqueuse de ce réactif produit des précipités amorphes de couleur kermès foncé ou brune, même dans le cas où l'alcaloïde est très étendu. En opérant au sein de liquides alcooliques, le précipité ne se produit pas, ou bien s'il apparaît il présente des caractères différents. La berbérine et la narcéine, par exemple, donnent, dans cette circonstance, des précipités cristallins.

Le *bromure de potassium bromuré*, obtenu d'une manière analogue, précipite aussi quelques alcaloïdes, même dans des solutions très étendues. Le phénol, l'orcine et plusieurs corps analogues sont précipités en jaune (§ 158).

L'*iodure de potassium et de mercure* (1), résultant de la réaction du chlorure

mercurique sur un excès d'iodure de potassium, donne avec la plupart des alcaloïdes des précipités floconneux blancs, qui, par un repos prolongé, deviennent partiellement cristallins (§ 65). Du reste, un seul et même alcaloïde donne des précipités différents, selon que la réaction se fait en présence ou en l'absence d'un peu d'acide libre.

L'*iodure de potassium et de bismuth*, préparé en faisant dissoudre de l'iodure de bismuth dans de l'iodure de potassium, donne, en solution acide même très étendue, des précipités très difficilement solubles, couleur de soufre doré. Il ne faut pas oublier que ce réactif précipite aussi les matières albuminoïdes et leurs congénères (§ 232).

L'*iodure de potassium et de cadmium*, préparé de même que l'iodure de cadmium, donne des précipités blancs, qui deviennent peu à peu cristallins comme ceux fournis par l'iodure double de mercure ; mais ils sont ordinairement moins difficilement solubles qu'eux.

L'*acide phosphomolybdique*, à l'état de sel de soude, dissous dans l'acide nitrique, produit avec la plupart des alcaloïdes des précipités jaunes, dont quelques-uns bleuissent ou verdissent par suite d'une réduction. Le même réactif précipite aussi les sels ammoniacaux et des composés amidés.

L'*acide métatungstique* agit de même (§ 177).

Le *chlorure d'or* précipite un grand nombre d'alcaloïdes en jaune, même en solution très étendue ; plusieurs de ces précipités passent bientôt au brun rouge par suite d'une réduction. Le liquide se colore en même temps, parfois en rouge très intense, etc. (§ 186). Comme les sels ammoniacaux et les composés amidés simples ne sont ordinairement pas précipités par le chlorure d'or, ce réactif acquiert une valeur particulière dans ces recherches.

Le *bichlorure de platine* précipite la plupart des alcaloïdes en jaune brun ; les exceptions sont rares. Ce réactif, toutefois, est moins important que le précé-

(1) * [Ce sel double est connu généralement sous le nom de *réactif de Mayer*.

Cependant c'est Winckler qui l'a fait connaître le premier en 1830 (*Répert. de Pharm.*, t. XXXV, p. 57) ; Planta et Garpené en ont fait usage plus tard, en 1846.

Dans une thèse, soutenue à l'École supérieure de pharmacie de Paris en 1862, M. Valser en a fait une étude spéciale. Il a préparé les iodures doubles de strychnine, de bracine, de narcotine, de morphine, de codéine, de quinine et de cinchonine, et en a fixé la composition élémentaire, à l'aide d'expériences nombreuses. Ce travail remarquable, qui a valu à son auteur une distinction justement méritée, a été analysé, peu de temps après sa publication, par Gaultier de Glaubry, dans les *Annales d'hygiène et de médecine légale*, et par Baudrimont (novembre 1862), dans le *Journal de chimie et de pharmacie*. Il est regrettable qu'il soit resté dans l'oubli dans nos traités plus récents, car il n'est mentionné ni dans le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz (t. 1, art. *Alcaloïdes*, p. 100), ni dans la traduction française du *Manuel de toxicologie* de Dragendorff.

A chacun son bien ! Si M. Valser, actuellement professeur à l'École de médecine de Reims, ne peut revendiquer la priorité absolue au sujet de l'emploi de l'iodure double de mercure et de potassium, il a du moins le mérite d'avoir contribué, pour une large part, à son application dans l'analyse, et doit être cité, en sa qualité de chimiste français, parmi les savants qui se sont occupés de cette question.

Le travail de Mayer, dont l'objectif principal consiste dans la recherche des réactions limites des alcaloïdes avec les iodures doubles, n'ayant paru qu'en janvier 1863 dans l'*American Journ. of Pharm.* (t. XXXV, p. 20), est donc postérieur à celui de M. Valser. Le Mayer ne doit donc pas être substitué — dans nos traités français du moins — à celui de Walser.]*

dent, puisque d'une part, les précipités formés sont en général plus facilement solubles que les premiers, et que d'autre part, il rend insolubles les sels ammoniacaux et les sels potassiques, etc. De plus, ces combinaisons ont de la tendance à se détruire spontanément.

Le *chlorure mercurique* donne avec les alcaloïdes des précipités blancs, qui ne sont pas très difficilement solubles. Ce réactif est d'une certaine importance, puisqu'il ne précipite pas les sels ammoniacaux, ni ceux d'un grand nombre de composés amidés simples.

L'*acide picrique* agit de même. Les précipités auxquels il donne naissance sont jaunes.

L'*acide tannique* se trouve dans le même cas. Ses précipités sont le plus souvent gris jaunâtre ou brun grisâtre.

Le *bichromate de potasse* (1), fournit des précipités jaunes, parfois cristallins.

Pour s'assurer qu'une substance constitue un alcaloïde, on peut chercher à y déceler l'azote en la soumettant à l'*essai de Lassaigne*, afin d'obtenir du bleu de Prusse. A cet effet, on chauffe environ 0gr,01 de matière dans un tube de verre avec un morceau de sodium, jusqu'à ce qu'il se produise une masse grise ou blanchâtre, à la suite d'une fusion prolongée accompagnée d'incandescence. Après le refroidissement, on introduit le tube dans un autre plus large, et l'on ajoute 2 à 3cc d'eau, en ayant soin de diriger l'orifice du tube du côté opposé de l'opérateur, puisque l'action de l'eau sur le sodium libre peut occasionner de petites explosions accompagnées de projections. La solution, filtrée s'il y a lieu, est additionnée de quelques gouttes d'un sel ferroso-ferrique, puis, après quelques minutes d'ébullition, acidulée par l'acide chlorhydrique. La présence de l'azote est révélée par la formation d'un précipité de bleu de Prusse.

Cet essai est avantageux surtout quand il s'agit de reconnaître la présence de quelques alcaloïdes, difficiles à déterminer à l'aide des caractères généraux, tels que la *réaction alcaline* ou l'aptitude à former des sels avec les acides (colchicine). Il peut servir également à caractériser les combinaisons du groupe des acides amidés (colchicine) ou des alcaloïdes glucosidiques (solanine). Nous rappellerons en passant qu'un certain nombre de glucosides, déjà mentionnés, renferment également de l'azote (§ 167).

Les alcaloïdes les plus connus sont généralement différenciés à l'aide de *colorations spéciales*, produites sous l'influence des acides puissants, employés isolément ou additionnés d'agents oxydants. Nous réunirons sous forme de tableau (§ 171) les réactions les plus saillantes.

(1) V. pour les réactifs de groupement des alcaloïdes notre *Manuel de Toxicologie*, 2e éd., p. 123. — Selmi (*Jahresb. f. Pharm.*, 1874, p. 480; 1875, p. 341; 1876, p. 628). — Réaction du sulfocyanure de potassium sur les alcaloïdes, Schrage (*Arch. f. Pharm.*, t. VII, p. 143, 1874, et t. XIII, p. 25, 1878 ; Hesse (*Ib.*, t. XII, p. 313, et t. XIII, p. 481); Godefroy (*Osterr. Zeitschr. f. Pharm.*, 1878, N. 1-12). — Action de l'*acide silicotungstique* sur les alcaloïdes, Laubenheimer (*Arch. f. Pharm.*, 9e année, p. 434, 1876). — Pour celle du *chlorure d'antimoine* et du *chlorure de zinc*, V. Godefroy (*Ib.*, p. 147); Smith (*Jahresb. f. Pharm.*, 1879, p. 166). — Action des *acides arséniomolybdique, séténique et tetturique*, Brandt (*Jahresb. f. Pharm.*, 1875, p. 341). Smith fait fondre du chlorure d'antimoine et ajoute l'alcaloïde à la masse fondue; la coloration produite est verdâtre pour la morphine et la codéine; vert olive pour la narcotine; rouge pour la thébaïne, la brucine et la vératrine.

§ **64.** — Quand un *alcaloïde non susceptible d'être isolé par l'agitation* ne peut être obtenu à l'état de pureté par le procédé décrit § 63, en raison de sa grande solubilité dans l'eau, on pourra tenter de l'isoler, en le précipitant par l'iodure de mercure et de potassium, en solution acidulée par l'acide sulfurique, filtrant, lavant le précipité, le mettant encore humide, en suspension dans l'eau, et le décomposant par l'hydrogène sulfuré. On sépare le sulfure de mercure par le filtre et la liqueur filtrée contiendra l'iodhydrate de la base, ainsi que de l'acide iodhydrique libre. En ajoutant alors du sulfate d'argent, aussi longtemps qu'il se forme un précipité d'iodure, on obtient le sulfate de l'alcaloïde ainsi que de l'acide sulfurique libre. En ajoutant de la baryte caustique au liquide filtré, on précipite l'acide sulfurique et on remet l'alcaloïde en liberté. L'excès d'hydrate de baryte peut être séparé ensuite par l'acide carbonique; mais la précipitation n'est pas toujours complète. C'est pour ce motif que l'on préfère substituer le carbonate de baryte à l'hydrate de la base pour éliminer l'acide sulfurique. Ce procédé est d'autant plus avantageux que le carbonate n'altère pas les alcaloïdes au même degré que l'hydrate.

L'emploi de cette méthode présente l'inconvénient de voir quelquefois le sulfure de mercure dans un état de division extrême traverser le filtre. On peut essayer d'y remédier en évaporant à siccité la liqueur sulfurée provenant du traitement par l'hydrogène avec de l'argile blanche et reprenant par l'eau. L'iodure d'argent et le sulfate de baryte occasionnent parfois aussi de grands embarras, auxquels on peut facilement remédier par l'emploi de filtres doubles et de filtrations réitérées.

[Quand l'alcaloïde est difficilement soluble dans l'eau, il peut se faire qu'il se trouve précipité en même temps que le sulfate de baryte. Il importe donc, dans ce cas, de dessécher d'abord le précipité et de l'épuiser ensuite par l'alcool ou d'autres véhicules, afin de ne rien perdre. Mais il arrive le plus souvent que les bases non isolubles par agitation avec ces liquides se dissolvent au contraire facilement dans l'eau.]

Plusieurs alcaloïdes sont facilement décomposables en présence des alcalis, qui les dédoublent à l'ébullition en acides et en corps composés semblables aux amides. L'atropine se transforme dans ces circonstances en acide tropique et en tropine; l'hyosciamine fournit de même de l'acide tropique et de la tropine (§ 65); le pipérin, de la pipéridine et de l'acide pipérique; l'aconitine, de l'aconine et de l'acide benzoïque; la népaline (pseudaconitine), de la pseudaconine et de l'acide diméthylprotocatéchique, etc. Ces réactions peuvent occasionner bien des erreurs; aussi arrive-t-il que certaines substances alcaloïdiques décrites dans les traités sous le nom d'alcaloïdes végétaux (l'acolyctine et la napelline comme aconine, la lycoctonine comme pseudaconine), ne sont en réalité que de semblables produits de décomposition (1). La curarine doit être rangée également parmi les alcaloïdes facilement décomposables par les bases.

Quelques alcaloïdes se décomposent aussi sous l'influence des acides étendus

(1) Voir les nouveaux travaux sur les alcaloïdes de l'aconit, par Wright et Luff (*Jahresb. f. Pharm.*, 1872, p. 131; 1874, p. 135; 1876, p. 169; 1877, p. 434; 1879, p. 189). — Sur l'*Atésine de l'acon. heterophyllum*, v. Wasowicz (*Arch. f. Pharm.*, t. XI, p. 195, 1879).

et bouillants, et même à l'état de combinaison, au contact de l'iodure double de mercure et de potassium.

Si un alcaloïde résiste à l'action de la baryte ou de la chaux, on peut essayer de le précipiter par les réactifs de groupement, mentionnés § 63, l'acide phosphomolybdique ou phosphotungstique, l'isoler ensuite du précipité par l'hydrate de baryte ou de chaux, et l'extraire enfin à l'aide d'un dissolvant approprié, après avoir éliminé l'excès de chaux ou de baryte par l'acide carbonique. Nous reviendrons, § 177, sur quelques particularités de ces méthodes, qu'on peut employer avec succès dans la détermination quantitative de quelques bases végétales.

[Un autre procédé opératoire consiste à précipiter l'alcaloïde en solution aqueuse par du tannin, et à décomposer le tannate de la base, encore humide, par de l'hydrate de plomb. On dessèche la masse pâteuse, au bain-marie, à siccité, et après l'avoir finement pulvérisée on l'épuise par l'alcool bouillant ou par un autre dissolvant approprié (V. § 175).]

§ 65. — Lorsqu'il s'agit de la *détermination quantitative* des alcaloïdes, on peut suivre trois méthodes, ou bien dessécher la substance obtenue d'après le § 64, et la peser; en second lieu, réunir les liquides des §§ 55, 56, les évaporer avec soin (1) et peser; enfin, peser certaines combinaisons alcaloïdiques fournies par précipitation. Dans ce dernier cas, on utilisera les précipités obtenus, par exemple, par le chlorure d'or ou par le bichlorure de platine, et l'on calculera d'après le poids de l'or ou du platine la proportion de chlore et d'alcaloïde que renfermait la combinaison. On peut se servir également du précipité fourni par l'iodure de mercure et de potassium, en déterminer le poids directement, ou effectuer le dosage par liqueur titrée (§ 174).

Voir, pour de plus amples détails, notre *Traité de dosage des produits les plus actifs tirés de la matière médicale* (2).

Nous avons fait ressortir, dans cet ouvrage, que l'on pouvait en toute confiance doser un grand nombre d'alcaloïdes à l'aide des procédés précédemment indiqués, mais que, en raison de la différence de composition des précipités des alcaloïdes, il était indispensable de déterminer tout d'abord la réaction caractéristique de chacun d'eux.

Nous avons constaté, en outre, qu'un seul et même alcaloïde (atropine), pouvait fournir des précipités à composition variable. Selon la concentration de la liqueur on l'additionne d'une proportion plus ou moins grande d'acide sulfurique. Quelques alcaloïdes, tels que la brucine et la coniine, ne supportent qu'un petit excès d'acide; d'autres, au contraire, comme la colchicine, ne sont complètement précipités qu'en présence d'un assez grand excès. Un petit nombre enfin

(1) V. (§ 174) notre méthode de dosage de la strychine et de la hrucine; la recherche analytique de la vératrine, etc. Günther a dosé l'atropine par le procédé de l'épuisement à l'aide des dissolvants (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1869, p. 89). Doser l'alcaloïde du colchique par épuisement à l'aide du chloroforme, plutôt que par précipitation, au moyen de l'iodure de potassium et de mercure. Il vaut mieux, dans ce cas, préparer un extrait aqueux de la plante pure, l'acidifier ensuite légèrement et épuiser la solution par le chloroforme plutôt que d'opérer en solution ammoniacale.

(2) Saint-Pétersbourg, 1874, Schmitzdorff.

(atropine, colchicine, etc.) exigent, pour leur précipitation complète, un excès notable de réactif. Si donc on veut se servir d'iodure de mercure et de potassium en vue d'un dosage par les pesées, il est nécessaire, pour certains alcaloïdes (atropine), d'employer un excès de réactif, qui rend leur précipitation complète; tandis que pour d'autres, ce même excès redissoudrait le précipité. La préparation du réactif doit se faire, d'après Mayer, avec un mélange de chlorure mercurique (13gr,546), d'iodure de potassium (49gr,89) et d'eau (quantité suffisante pour obtenir 1 litre de liquide).

Renvoyant à notre travail cité plus haut pour les détails de l'analyse, nous nous bornons à faire remarquer ici, qu'il est de règle, pour le dosage, d'épuiser la partie de plante par de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et de faire le titrage direct de cet extrait. Si on ne peut l'exécuter, en raison de la présence de matières mucilagineuses, etc., il faut d'abord les précipiter partiellement par l'alcool, en ayant grand soin d'éliminer ensuite la totalité du véhicule. Dans l'opération du titrage, quand on veut saisir la fin de la réaction, il faut généralement filtrer et ajouter quelques gouttes du réactif au liquide filtré.

1 centimètre cube de la liqueur titrée d'iodure de mercure et de potassium correspond à 0gr,0269 d'*aconitine*, et le précipité de cet alcaloïde renferme $C^{27}H^{40}NO^{10}I^2 + HgJ^2$, formule admise pour le dosage par les pesées. On admet également que chaque centimètre cube du mélange retient en solution 0gr,00005 d'alcaloïde. [Ces nombres se rapportent à la formule de Duquesnel, qui nous semble mieux approprié aux résultats du titrage que celle de Wright et Luff]. 1 centimètre cube de liqueur titrée indique 0gr,0388 de *népaline* (pseudaconitine).

1 centimètre cube de la liqueur titrée correspond à 0gr,0097 d'*atropine*, si la solution est au 1/200e environ, et à 0gr,00829 si la solution est au 1/330e. Le précipité produit par un excès de réactif dans les solutions au 1/200e ou au 1/300e renferme $(C^{17}H^{24}NO^3I)^2 + HgI^2$. Si la solution est au 1/350e ou au 1/500e, chaque centimètre cube de la liqueur filtrée renferme encore 0gr,00005 d'atropine (§ 174).

1 centimètre cube de liqueur titrée correspond à 0gr,006989 d'*hyoscyamine*, la solution de l'alcaloïde étant au 1/200e. Les nouvelles recherches de Ladenburg ont démontré dans la jusquiame l'existence de deux alcaloïdes, dont l'un semble être un isomère de l'atropine et identique à la daturine et à la duboisine (V. *Ber. d. d. Chem. Ges*, t. XIII, p. 909, 1081, 1340 et 1549; 1880).

Ladenburg différencie l'hyoscyamine et l'atropine de la manière suivante: l'hyoscyamine fond à 108°,5; l'atropine à 113°,5. Le sel d'or du premier est précipité, à l'état huileux, comme celui de l'atropine, mais il se solidifie bien plus rapidement en devenant cristallin. Les deux fondent respectivement à 159° et à 135°. D'après Ladenburg, la belladone renferme encore pour le moins, un autre alcaloïde, qu'il désigne sous le nom d'atropine légère, pour le distinguer de l'atropine ordinaire. La première fond à 107°; son sel d'or à 159°; elle est probablement identique avec l'hyosciamine. L'auteur ne l'a pas comparée à la belladonine (§ 189) (1). Il signale également dans la jusquiame un second alcaloïde,

(1) *Ber. d. d. Chem. Ges.*, t. XIII, p. 165.

isomère avec l'hyoscyamine; c'est l'*hyoscine*, qui n'est pas identique à celle de Hoehn et d'autres auteurs. Son sel d'or fond à 176-198° (V. plus loin § 174).

1$^{cc}$ de la même liqueur titrée correspond à 0$^{gr}$,0189 d'*émétine* et le précipité renferme $C^{20}H^{32}N^2O^5,HgI^4$.

[Cette formule sera très probablement modifiée aussitôt que Podwyssotzki aura terminé ses nouvelles recherches sur l'émétine.]

1$^{cc}$ de liqueur précipite 0$^{gr}$,0125 de *coniine* de ses solutions très faiblement acidulées au 1/400$^e$ ou au 1/100$^e$, et additionnées préalablement de 3 à 4 p. 100 de chlorure de potassium. Dans ces circonstances la composition du précipité est $(C^8H^{16}NI)^2HgI^2$ (§§ 174 et 180).

1$^{cc}$ de liqueur correspond à 0$^{gr}$,00405 de *nicotine*; le précipité renferme $C^{10}H^{16}N^2HgI^4$.

1$^{cc}$ de liqueur précipite 0$^{gr}$,0167 de *strychnine* et 0$^{gr}$,0197 de *brucine* anhydre, à la condition que la solution de ce dernier alcaloïde renferme le moins possible d'acide sulfurique libre. Les précipités correspondent aux formules $C^{21}H^{22}N^2O^2HI + HgI^2$ et $C^{23}H^{26}N^2O^4HI + HgI^2$ (§§ 174 et 180).

1$^{cc}$ de liqueur précipite 0$^{gr}$,0317 de *colchicine* dans des solutions au 1/600$^e$ et en présence de 7-10 p. 100 d'acide sulfurique. Le précipité paraît renfermer 4 équivalents de colchicine et 1 équivalent $HgI^2$.

1$^{cc}$ de liqueur précipite 0$^{gr}$,0213 de *narcotine* et 0$^{gr}$,02 de *morphine* cristallisée (1) (§ 174).

1$^{cc}$ de liqueur correspond, d'après Masing (2), à 0$^{gr}$,0296 de *vératrine*, nombre auquel il faut encore ajouter, pour chaque centimètre cube de solution 0,$^{gr}$00068 de base, qui reste dissoute à l'état d'iodure double en présence d'un peu d'acide sulfurique. Selon le même auteur, 1$^{cc}$ de la liqueur titrée de Mayer [Valser, de Reims], correspond à 0$^{gr}$,0374 de *sabadilline* et à 0$^{gr}$,03227 de *sabatrine*, et pour chaque centimètre cube de solution il faut ajouter 0$^{gr}$,00005 de sabadilline et 0$^{gr}$,0000408 de sabatrine (§ 174).

1$^{cc}$ de liqueur correspond, également d'après Masing, à 0$^{gr}$,01375 de *physostigmine*; la correction, par centimètre cube de solution est de 0$^{gr}$,000105 : la formule admise pour le précipité étant $C^{15}H^{21}N^3O^2HI + HgI^2$ (§ 174).

1$^{cc}$ de liqueur précipite, d'après Beach (3), 0$^{gr}$,0425 de *berbérine;* le précipité contient presque exactement 50 p. 100 de l'alcaloïde.

Le sel double de quinine contient, selon Prescott (4), 34,5 p. 100 de *quinine*; il est presque insoluble dans l'eau. D'après les recherches de Hilbig l'emploi de l'iodure double de mercure et de potassium n'est pas avantageux pour le dosage de la quinine.

Il nous semble probable, d'après les expériences de Masing, que 1$^{cc}$ de liqueur titrée de Mayer [Valser] correspond à 0$^{gr}$,01675 de *chélidonine* et à 0$^{gr}$,01485 de *sanguinarine* (5) (§ 174 et suivants).

(1) V. l'emploi de l'iodure de potassium et de cadmium pour le dosagé des alcaloïdes d'opium, Lepage (*Repert. de Pharm.*, 1875, p. 613).

(2) *Arch. f. Pharm.*, t. IX, p. 310, 1876.

(3) *Americ. Pharm. Journ.*, t. XLVIII, p. 386, 1876.

(4) *Ib.*, t. XLIX, p. 482, 1877.

(5) V. notre *Chem. Werthbestimmung*, p. 101; puis Naschold (*Journ. f. pr. Chem.*, t. CVI, p. 385, 1869).

§ **66.** — Dans certains cas, on peut *doser des alcaloïdes* en procédant de la manière suivante : Après avoir épuisé la matière par de l'eau bouillante, aiguisée ou non par l'acide sulfurique, on jette sur un linge ou sur un filtre, et l'on évapore avec de la magnésie ou de la chaux (1). Le résidu, mélangé avec une substance indifférente, telle que de sable quartzeux, de l'émeri, ou de l'alumine hydratée, etc., est desséché et finement pulvérisé. On en extrait l'alcaloïde au moyen d'un dissolvant approprié, comme l'éther ou le chloroforme, qu'on fait évaporer et l'on pèse le résidu (2). Nous avons obtenu de très bons résultats dans le *dosage de la théine des feuilles de thé* en traitant la matière par l'eau bouillante non aiguisée d'acide sulfurique. On a proposé d'opérer de même pour le dosage total des alcaloïdes des quinquinas, mais nous ferons remarquer que l'action prolongée d'un acide étendu, nécessaire pour dissoudre complètement toutes les bases, les décompose partiellement et rend le dosage inexact (§ 176).

§ **67.** Ilibig (3) a entrepris, dans notre laboratoire, une assez longue série de recherches, en vue de trouver le meilleur procédé d'extraction des quinquinas; il consiste à traiter la matière pulvérisée par l'acide sulfurique étendu pendant 24 heures à la température ambiante et à l'abri des rayons directs du soleil (soit 25 gr. d'écorce en poudre pour 100 gr. d'acide sulfurique au 1/100$^{e}$), puis à laisser macérer avec 500$^{cc}$ d'alcool pendant deux heures, et à y mélanger ensuite 25 gr. de chaux caustique et à agiter de temps en temps pendant deux jours. Après cela on chauffe au bain-marie bouillant pendant 30 minutes, on filtre, et on lave avec 100$^{cc}$ d'alcool chaud. On réitère deux fois cette extraction, employant pour chaque nouvelle opération 250$^{cc}$ d'alcool, plus 100$^{cc}$ pour le lavage. Les liqueurs réunies sont sursaturées par 25 gouttes d'acide sulfurique étendu (1 : 7) ou une proportion plus forte si les écorces sont riches en cinchonine. Au bout de 24 heures, on jette sur filtre le sulfate de chaux qui s'est précipité. On rectifie l'alcool par distillation, et l'on continue jusqu'à ce que la liqueur, réduite à 200$^{cc}$ environ, commence à se troubler. Après avoir ajouté 15$^{cc}$ d'acide sulfurique à 2 p. 100, on achève l'évaporation au bain-marie, en ayant soin d'éviter que le résidu ne noircisse. On reprend par l'eau, on sépare par le filtre les matières résineuses qui se sont isolées, et on les malaxe dans de l'acide sulfurique à 2 p. 100 afin de leur enlever les alcaloïdes adhérents. On ajoute à la liqueur filtrée du carbonate de soude, afin de précipiter les alcaloïdes et on réduit le mélange à 20$^{cc}$ environ, en l'évaporant au bain-marie. On le laisse ensuite refroidir et on le porte sur un filtre taré; on détache du filtre la masse résineuse des alcaloïdes qu'on agite dans un mortier avec de l'eau, jusqu'à ce qu'elle soit devenue pulvérulente; on la reporte sur le filtre, puis on lave, on dessèche et on pèse. La liqueur filtrée, réunie à l'eau de lavage, traitée par le chloroforme fournit le reste des alcaloïdes qu'on ajoute à la première pesée (Voyez §§ 183 et 184, la préparation des principaux alcaloïdes du quinquina).

(1) Cazeneuve (*Journ. de Pharm.*, 1875, p. 342).

(2) Lösch (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1879, p. 545). — Dragendorff (*Jahresb. f. Pharm.*, 1879, p. 165).

(3) Critique des méthodes de séparation et de dosage des principaux alcaloïdes du quinquina (*Diss. Dorpat*, 1880). — H. Meyer (*Arch. f. Pharm.*, 1882, p. 721 et 812). — Parfenow (*Dissert. inaug.* id.).

§ **68.** — Si les alcaloïdes à doser présentent une forte réaction alcaline, on peut les isoler par épuisement ou par le procédé indiqué §§ 66 et 67; on en détermine ensuite le poids par la *méthode acidimétrique* à l'aide d'une liqueur acide normale au 1/10e. Schlösing et d'autres auteurs ont proposé d'opérer ainsi pour la nicotine du tabac (V. §§ 179 et 180) (1).

§ **69.**— Les méthodes précédentes supposent que la matière ne renferme qu'une seule base végétale. Mais il arrive qu'*une même plante renferme deux ou plusieurs alcaloïdes*, qu'il s'agit d'isoler, on peut alors se servir de divers véhicules pour effectuer leur séparation. L'éther permet de séparer la quinine d'avec la cinchonine, la narcotine d'avec la morphine, la delphinine d'avec la delphinoïdine ou de la staphisagrine. Malheureusement, il est impossible d'arriver toujours à des résultats très exacts. Cette méthode, en effet, ne peut pas servir à séparer la quinine d'avec la conchinine, puisqu'une partie de cette base se dissoudrait en même temps que la quinine. Nous sommes donc amenés à rechercher des combinaisons, qui devront, pour les besoins de la cause, présenter des différences tranchées dans leurs propriétés, par rapport à la solubilité, etc. Lorsqu'il s'agit de mélanges, on peut doser la quinine et la cinchonine en précipitant la quinine par le sel de Seignette. Quand on a affaire à de la conchinine et de la cinchonine, on peut précipiter la première par l'iodure de sodium. Enfin dans un mélange de quinine et de cinchonidine, on peut précipiter la quinine à l'état d'hérapathite.

On peut également se servir de l'inégale capacité de saturation de quelques alcaloïdes (V. § 174, le dosage de la strychnine mélangée à de la brucine, etc. V. §§ 180-183).

## Recherche des glucoses solubles dans l'alcool.

§ **70.**— La partie de l'extrait alcoolique (§ 48) soluble dans l'eau, peut renfermer des glucoses et des saccharoses, en faible quantité il est vrai, mais qui ne saurait être négligée si l'on veut éviter toute inexactitude. Si l'extrait alcoolique ne renferme ni tannin, ni matière amère, dont la présence occasionnerait des erreurs, on peut traiter directement la solution de l'extrait par le réactif de Fehling (§ 83). S'il se produit un précipité rouge à froid ou à chaud, on déterminera la glucose quantitativement.

On peut également rechercher la présence de la matière sucrée, en mélangeant la liqueur avec une solution de potasse, sans tartrate, y ajouter peu à peu du sulfate de cuivre et agiter le mélange jusqu'à ce que le précipité, formé d'abord, soit redissous. Le fait de la redissolution de l'hydrate d'oxyde de cuivre est une preuve de la présence de composés analogues au sucre ou de mannite. Il est bon d'ajouter un excès de solution cuivrique, sans toutefois provoquer un nouveau

(1) *Annal de Chim. et de Phys.*, t. XIX, p. 230, 1847.— Wittstein et Brandl (*Vjschr. f. pr. Pharm.*, t. XI, p. 351 et t. XIII, p. 322). — Licke (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. IV, p. 492, 1865). — Kosutany (*Anal. Best. einiger Bestandth. d. Tabakspflanze. Diss. Ungar.*, Altenburg, 1873). — (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, 1882, p. 64, 383. — *Id.*, 1883, p. 199.)

précipité, qui ne se redissoudrait plus. Plus tard, par le repos ou par une élévation de température, l'oxyde redissous par la glucose sera réduit. On partage ordinairement le mélange en deux parties; on chauffe la première et l'on abandonne la seconde au repos, à froid, afin de voir si la réduction peut se faire avec le temps à la température ordinaire. Si la glucose est accompagnée de tannin ou de ses congénères, on peut la déterminer qualitativement et quantitativement dans la liqueur qui a servi au dosage du tannin par l'acétate de plomb (§§ 49 et 52) et qu'on a soin de filtrer, ou encore dans une portion de l'extrait aqueux, débarrassé de toutes les substances précipitables par l'acétate de plomb basique. On décompose alors par l'acide sulfurique l'une ou l'autre liqueur, réunie aux eaux de lavage du précipité plombique, tant qu'il se forme du sulfate de plomb; on filtre, on amène à un volume connu au moyen des eaux de lavage, et l'on traite par le réactif de Fehling. On ajoute au résultat de ce dosage celui qu'on obtient plus tard en dosant la glucose dans l'extrait aqueux (§ 83). On soumet ensuite aux mêmes essais une autre portion de la liqueur, privée de glucosides et de tannin, additionnée de 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique ou chlorhydrique, et maintenue en ébullition pendant une demi-heure dans un vase muni d'un réfrigérant à reflux. Si les deux dosages de sucre sont inégaux, l'excédant du dernier indiquera la présence d'une saccharose (§ 85).

## V

### RECHERCHE DES SUBSTANCES SOLUBLES DANS L'EAU : PRINCIPES PECTIQUES, ACIDES, GLUCOSES, SACCHAROSES ET AUTRES HYDRATES DE CARBONE, MATIÈRES ALBUMINOÏDES, ETC.

§ **71.** — La matière soumise à l'analyse qui a résisté à l'action dissolvante de l'alcool (§ 47), sera soumise à la dessiccation, à une température qui ne dépasse pas 40°, puis introduite dans un appareil à déplacement et traitée par de l'eau dans la proportion de 10$^{cc}$ par chaque gramme de substance primitive. On laisse macérer à la température ambiante; on agite fréquemment, et l'on considère l'opération comme terminée au bout de quarante-huit heures. On jette sur le filtre qui a déjà servi, et l'on met à part la liqueur filtrée. On fait une seconde macération, et après la filtration, on lave le résidu. On met de côté l'eau de lavage pour l'examiner ultérieurement d'après le § 194. Le résidu insoluble n'est pas desséché (§§ 92, 102, 105 et suiv., 193 et suiv.).

§ **72.** — On peut encore effectuer le *dosage total des substances solubles dans l'eau*, en évaporant 10$^{cc}$ de la liqueur filtrée, au bain-marie, dans une capsule de platine tarée, chauffant le résidu à 110° jusqu'à poids constant et pesant. De ce poids on déduira plus tard celui des cendres, obtenues par incinération du résidu. Il est bon de déterminer approximativement la quantité d'acide carbonique, d'acide phosphorique, d'acide sulfurique, de chlore, de chaux, de magnésie et de

potasse contenus dans les cendres. Dans le cas où les acides sulfurique et phosphorique abondent, on les détermine quantitativement (§ 82).

*Les extraits de plantes riches en sucre*, qui fournissent après évaporation à siccité un résidu de consistance sirupeuse, retiennent facilement un peu d'eau. Serruries (*Zeitschr. f. anal Chim.*, t. X, p. 491; 1871), conseille d'ajouter environ 1/2 p. 100 d'alcool avant d'évaporer. Ce résidu prend alors un aspect poreux, et son poids devient rapidement constant.

## Recherche des principes pectiques précipitables par l'alcool, de la dextrine et des hydrates de carbone isomères.

**§ 73.** — On mélange 10 à 20^cc^ de l'extrait aqueux, préparé d'après le § 71, avec un volume double d'alcool absolu; on abandonne le vase bien couvert dans un endroit frais pendant vingt-quatre heures; on jette sur un filtre taré, on lave le précipité avec de l'alcool à 65°; on fait sécher, on pèse le filtre avec le précipité et l'on incinère les deux séparément. Si le précipité provient de principes pectiques (§§ 195 et 196), et que la proportion de cendres qu'il renferme n'excède pas 5 p. 100, on admet que les sels fixes sont formés de chaux et de potasse, parce que ces éléments se trouvent en général dans le mucilage. Si les cendres sont plus abondantes, les carbonates de chaux et de potasse y contenus indiquent que ces bases existaient primitivement dans la plante unie à des acides végétaux et constituaient des composés tels que : bitartrate de chaux ou de potasse, etc. (§ 74).

Le principe mucilagineux, contenu dans le précipité, se reconnaît à certains caractères distinctifs : il se dissout avec facilité dans 2 p. environ d'eau. Sa solution est mucilagineuse, et ne réduit pas directement, à l'ébullition, la liqueur cupropotassique, mais donne la réaction du sucre après l'action prolongée de l'acide chlorhydrique à chaud.

En solution aqueuse et concentrée, le mucilage donne un précipité caséeux avec l'acétate basique de plomb. Il est quelquefois précipité par le chlorure ferrique, et épaissi par le borax ou le verre soluble (V. §§ 193 à 196).

**§ 74.** — Si le précipité qu'on suppose renfermer des matières pectiques, n'est pas complètement dissous par l'eau, il y a lieu d'y rechercher *l'albumine végétale;* mais, vu la méthode suivie, la quantité de cette substance est ordinairement si faible, qu'elle passe inaperçue (V. §§ 92 et suiv., et 95). Si l'on a constaté la présence d'une forte proportion d'azote à l'aide du réactif de Lassaigne, il faut retrancher du poids du précipité mucilagineux celui de la légumine et de l'albumine, qu'on dosera plus tard.

Lorsque la dissolution du précipité mucilagineux dans une petite quantité d'eau indique la présence d'une masse cristalline, que l'eau ne dissout que lentement et difficilement, on peut avoir affaire à du bitartrate de chaux ou de potasse. Si cette présomption se vérifie, il faut doser l'acide tartrique en le précipitant par de l'acétate neutre de plomb, et retrancher le poids obtenu de celui du mucilage.

**§ 75.** — Un certain nombre de plantes de la famille des synanthérées, et des

familles les plus voisines, peuvent fournir par le traitement de leurs racines ou rhizomes, un extrait renfermant un peu d'*inuline*. Ce principe, après sa précipitation par l'alcool, ne se redissout plus dans l'eau à la température ordinaire, mais à 56°. Il dévie à gauche le plan de polarisation, se transforme rapidement en sucre de fruits sous l'influence des acides étendus et peut être dosé sous cette forme au moyen de la liqueur titrée cupro-potassique. La plus grande partie de l'inuline se trouve dans la partie insoluble dans l'eau, et peut en être retirée par le procédé décrit § 102.

**§ 76.** — La liqueur, séparée par filtration du précipité mucilagineux (§ 73), ainsi que l'alcool qui a servi au lavage, sont évaporés rapidement, en consistance sirupeuse, à la température de 70-80°, et additionnés de quatre volumes d'alcool absolu. Dans ces circonstances, quelques hydrates de carbone, solubles dans l'alcool étendu, sont précipités : la *dextrine*, la *lévuline*, la *sinistrine*, la *triticine* se trouvent dans ce cas. On les jette sur filtre et on les sépare de cette manière.

Ces substances se différencient des principes mucilagineux, d'abord par l'action dissolvante de l'alcool, puis par leur transformation plus facile en glucose sous l'influence des acides étendus, enfin par la réaction de l'acétate basique de plomb, qui ne les précipite pas en solution aqueuse.

La *dextrine* dissoute dans l'eau, dévie à droite, et produit du sucre de raisin sous l'influence des acides, tandis que les trois autres substances produisent du sucre de fruits dans les mêmes circonstances.

La triticine et la sinistrine *dévient à gauche* (43,579° et 32,456° pour [α] D).

La lévuline est sans action sur la lumière polarisée.

Les quatre hydrates de carbone ne sont colorés par l'iode ni en bleu ni en rouge (1).

La lévuline, la sinistrine et la triticine sont précipitées par la baryte caustique de leurs solutions dans l'alcool à 40 p. 100 environ, et remis en liberté, lorsqu'on traite les précipités encore humides par l'acide carbonique (§ 198).

Le *dosage* (§§ 199, 201-204) des hydrates de carbone, qui nous occupe ici, se fait le mieux à l'aide d'une liqueur titrée. En faisant bouillir la substance avec un acide, on la transforme en glucose, dont on détermine le titre au moyen de la solution de Fehling ; on en déduit par le calcul le poids de la substance-mère.

Si l'on traite ainsi un mélange de dextrine et de glucose, le résultat est en général un peu trop fort, puisque la dextrine entraîne un peu de sucre, lorsqu'on la précipite par l'alcool.

Il faut aussi s'assurer que le précipité qu'on présume être de la dextrine, ne contient pas d'azote en quantité appréciable. S'il en renfermait par hasard, il faudrait y rechercher la présence des acides amidés dont il sera question aux §§ 101 et 242.

(1) La coloration rouge de la dextrine en présence de l'iode, admise pendant fort longtemps, doit être attribuée à une certaine quantité d'amidon soluble (érythrodextrine) qui s'y trouve comme impureté.

### Recherche de la saponine et des composés analogues.

§ **77.** — Si l'on sépare rapidement par le filtre le précipité obtenu par l'alcool (§ 76), la *saponine* doit rester en solution, si toutefois la liqueur en renferme, et peut s'obtenir alors par évaporation. Elle est soluble dans l'alcool chaud à 83°, et se dépose de nouveau par refroidissement. Elle est presque insoluble dans l'alcool absolu. Ses solutions alcooliques et même ses solutions aqueuses sont précipitées par l'eau de baryte. Le précipité ainsi obtenu est lavé à l'eau de baryte saturée, puis décomposé par l'acide carbonique de façon à ce que la saponine ne retienne que quelques centièmes de baryte.

On peut aussi précipiter la saponine par l'acétate triplombique. Les solutions de saponine ont un goût âcre et désagréable et possèdent au plus haut degré la propriété de mousser par l'agitation et d'émulsionner les corps gras. Agitées avec du chloroforme, elles cèdent la saponine à ce véhicule.

Si l'on chasse le chloroforme par évaporation, on obtient un résidu amorphe qui, traité par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, prend au contact de l'air une couleur rouge ou rouge violacé. La saponine est un glucoside; traitée par l'acide chlorhydrique faible à l'ébullition elle donne, comme produit de décomposition, une matière résineuse, la *sapogénine,* peu soluble dans l'eau.

§ **78.** — Pour *doser* la saponine contenue dans différentes drogues, M. Christophson et Otten ont mis en pratique les deux procédés suivants :

*A.* 10 grammes de poudre sont mis à bouillir à trois reprises avec de l'eau distillée; on réunit les liqueurs, on filtre (cette opération de la filtration est très longue), on ramène, par évaporation au bain-marie, à un petit volume, puis on ajoute de l'alcool et l'on jette sur filtre. Le précipité obtenu est repris plusieurs fois par de l'alcool à 83 p. 100 bouillant; les liqueurs alcooliques sont filtrées encore chaudes, puis réunies au liquide provenant des décoctions aqueuses. On distille pour recueillir l'alcool. Le résidu de l'évaporation est repris par l'eau; la solution évaporée à un petit volume est additionnée d'eau de baryte saturée. On agite parfaitement le mélange et on recueille la combinaison de saponine et de baryte sur un petit filtre sec et préalablement taré. On lave le précipité à l'eau de baryte jusqu'à ce que les dernières portions du liquide passent incolores, puis on dessèche à 100° et enfin à 110°, jusqu'à ce que deux pesées successives n'accusent plus aucune différence de poids. On a ainsi, après avoir défalqué le poids du filtre, le poids de la combinaison barytique de la saponine.

On introduit ce précipité dans une capsule de porcelaine tarée et on le calcine jusqu'à ce que la cendre soit devenue blanche. A ce moment il ne reste plus que du carbonate de baryte; on laisse refroidir sous la cloche à acide sulfurique et l'on pèse. — On retranche ce poids du poids précédemment trouvé pour la combinaison barytique. Le reste (plus le poids de $CO^2$ combiné à la baryte dans le carbonate) correspond au poids de saponine qui existait dans la combinaison barytique.

Pour le dosage de la saponine, dans les graines de nielle des blés, il faut mo-

difier légèrement le procédé, en raison de leur extrême dureté et de la difficulté de leur épuisement par l'eau. On prend à cet effet un poids déterminé de ces graines, préalablement moulues et desséchées, et on les fait bouillir à plusieurs reprises dans de l'alcool. Les liqueurs réunies et filtrées avant refroidissement, sont soumises à la distillation pour retirer l'alcool. Le résidu de l'évaporation est ensuite privé par l'éther de l'huile grasse qu'il contient. La saponine, ainsi purifiée, dissoute dans l'eau, est précipitée par l'eau de baryte et traitée comme précédemment.

*B.* La deuxième méthode consiste à prendre la combinaison de baryte et de saponine, telle qu'elle résulte du traitement A, et à la dissoudre dans de l'eau acidulée. On ajoute alors avec précaution de l'acide sulfurique étendu; on jette sur filtre pour séparer le sulfate de baryte; on lave à l'eau et l'on réunit les eaux de lavage au liquide très acide qui a passé en premier lieu. On fait alors bouillir le liquide; on maintient l'ébullition pendant une heure en ayant soin d'agiter fréquemment.

Il se forme ainsi de la sapogénine insoluble qu'on recueille sur filtre et qu'on lave à l'eau.

Enfin, on fait bouillir le précipité avec le filtre dans l'alcool à 83 p. 100; les liqueurs alcooliques sont évaporées et le résidu constitué par de la sapogénine pure est séché à 110° jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids.

Pour calculer d'après cela la teneur en saponine, on se base sur ce que le dédoublement de celle-ci fournit 35,8 centièmes de sapogénine. Quand il s'agit de doser la saponine dans la nielle des blés, on peut également se servir de la solution aqueuse qu'on obtient en dissolvant dans l'eau le résidu de l'évaporation de l'alcool après épuisement par l'éther pour se débarrasser des corps gras.

En employant successivement les deux procédés de dosage, M. Christophson est arrivé aux résultats suivants :

| NATURE DES DROGUES. | PROPORTION DE SAPONINE CONTENUE DANS 100 PARTIES. | |
|---|---|---|
| | Méthode A. | Méthode B. |
| Écorce de Panama | 8,67 | 8,82 |
| Saponaire d'Orient | 14,59 | 15 |
| Id. | 13,31 | 13,2 |
| Saponaria rubra | 4,78 | 5,09 |
| Nielle des blés (*agrostemma githago*) | 6,67 | 6,51 |

Otten a trouvé dans différentes salsepareilles (procédé A) de 1,21 à 3,43 pour 100 de saponine (Voyez § 167) (1).

**§ 79.** — La *Digitonine*, très voisine de la saponine, s'en différencie princi-

(1) Christophson (*Vergl. Unters. über das Saponin der Gypsophila, Saponaria, Guillaya und Agrostemma Githago. Diss. Dorpat*, 1874; *und Arch. f. Pharm.*, t. VI, p. 432, 481, 1875. — Otten (*Histiol. Unters. der Sarsaparillen. Diss. Dorpat*, 1876).

palement en ce que, chauffée avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu, elle prend une belle coloration rouge.

D'ailleurs, de même que la saponine, elle est très soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool absolu à froid (Voyez §§ 155 et 167).

## Recherche des acides, etc.

**§ 80.** — On prend une partie du liquide filtré, obtenu d'après le procédé décrit §§ 73 à 76, on chasse l'alcool par évaporation et l'on réduit la liqueur à un petit volume. On ajoute alors de l'acétate neutre de plomb, tant qu'il se produit un précipité, en évitant un excès de sel de plomb. — Le dépôt obtenu est abandonné au sein de la liqueur pendant 24 à 48 heures, puis recueilli sur filtre et traité d'après la méthode du § 49.

La quantité de matière décomposable à la chaleur, contenue dans le précipité, est envisagée comme appartenant à des acides végétaux ou à des composés analogues.

Si l'on présume que les traitements précédents à l'alcool n'ont pas suffi à isoler le tannin, que par conséquent il en reste encore dans la liqueur, provenant des §§ 73 à 76, on précipite une autre fraction de cette solution par l'acétate de cuivre et on considère comme tannin tout ce qui est combiné au cuivre dans ce dernier précipité.

**§ 81.** — Si le précipité plombique, primitivement amorphe, devient peu à peu cristallin au sein de la liqueur, on peut avoir affaire à de l'acide *malique* ou à de l'acide *fumarique* (1) (Voyez plus loin, §§ 214, 220, 221).

Pour se rendre compte d'une manière plus complète de la nature des acides précipités dans ces conditions, on met le composé plombique, dont il vient d'être question, en suspension dans de l'eau distillée et on le décompose par l'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le sulfure de plomb et l'on évapore au bain-marie à un petit volume.

Dès que le liquide ne présente plus d'odeur, on ajoute à une portion, préalablement refroidie, de l'eau de chaux jusqu'à réaction franchement alcaline. S'il se forme un précipité, on essaie de le dissoudre dans l'acide acétique étendu, et l'on observe si la dissolution est complète ou partielle. Dans le cas où le précipité reste insoluble, on peut conclure à la présence de l'acide oxalique (Voyez plus loin, §§ 214, 218 et 219) (2).

Mais si le précipité est soluble dans l'acide acétique, on essaie sa solubilité dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

(1) Au sujet de la solubilité du malate de plomb dans l'acide acétique étendu à chaud et de la formation d'un sel cristallisé par refroidissement, voir Hartsen (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XIV, p. 373, 1875).

(2) L'oxalate se dépose quelquefois très lentement et passe même à travers les filtres. Ce double écueil peut souvent gêner les opérations (110-219). Muck a fait voir (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. IX, p. 451, 1870) qu'on arrive à de meilleurs résultats en opérant à froid en présence de petites quantités de sels d'alumine.

*a*) S'il est insoluble, la réaction indique la présence de l'acide *racémique* (Voyez § 218).

*b*) S'il est soluble, on a affaire à l'*acide tartrique*, § 217. Cependant il faut bien se garder de confondre l'acide racémique avec l'acide phosphorique.

Dans le cas où l'eau de chaux ne fournit pas de précipité à froid, on fait bouillir la liqueur pour voir s'il se produit à chaud. Dans l'affirmative, le composé insoluble est dû à la présence de l'acide citrique (215, 216, 218).

L'acide *aconitique*, s'il existe dans la liqueur, n'est précipité ni à froid ni à chaud par l'eau de chaux. Mais on peut le caractériser par le peu de solubilité de son sel acide d'ammonium, dans l'alcool à 50°.

A cet effet, on divise la liqueur alcoolique à examiner en deux parties. — On sature la première par de l'ammoniaque et on y ajoute la seconde.

On abandonne la solution à la cristallisation et on lave les cristaux obtenus au moyen de l'alcool à 50°. Traités ensuite par de l'acide sulfurique étendu, ces cristaux fournissent l'acide libre après agitation du liquide avec de l'éther. On établit enfin son identité en faisant l'analyse élémentaire de son sel de chaux, d'argent ou d'ammoniaque (Voyez § 216).

La *marattine* obtenue par Russon, sous forme de masses cristallines radiées, dans le traitement, par l'alcool, des tiges de diverses espèces du genre *marattia*, n'est probablement autre chose que de l'aconitate de chaux (§ 102).

Si, lors du traitement par l'acide acétique, il s'est produit de l'oxalate de chaux insoluble, on filtre pour séparer ce précipité et l'on recherche dans la liqueur la présence des acides tartrique, paratartrique et citrique.

A cet effet, on ajoute de l'eau de chaux et l'on abandonne le mélange au repos à froid. Dans ces conditions, les acides tartrique et paratartrique se précipitent. La liqueur filtrée, portée à l'ébullition, laisse déposer ensuite du citrate de chaux.

Pour séparer l'acide tartrique d'avec l'acide citrique, et pour le doser au besoin, on peut employer le procédé suivant indiqué par Allen (1) :

Dissoudre la matière dans 20 volumes d'alcool, y ajouter une solution concentrée d'acétate de potasse et laisser déposer pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps recueillir le précipité de crème de tartre qui s'est formé, et le doser soit par les pesées, soit avec une liqueur titrée de soude (Voyez plus loin §§ 214 et 217).

**§ 82.** — Le procédé ci-dessus n'a permis de déceler qu'un seul des acides fixes. On peut contrôler cette première expérience par un autre : à cet effet, on précipite par l'acétate de plomb un volume de la solution, égal à celui qu'on avait employé précédemment, on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré, on filtre et le liquide filtré est évaporé à siccité. On reprend le résidu par l'eau, et l'on titre l'acide libre contenu dans la solution. Ce résultat doit concorder avec celui du § 80. Mais il importe de défalquer du chiffre obtenu le poids des acides phosphorique et sulfurique fournis d'après le § 214.

Pour voir si la solution acide renferme en outre un acide minéral, on en prend

(1) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XVI, p. 251, 1877.

une petite quantité, et l'on y ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique de violet de méthyle. En présence d'un acide minéral, il se produit une coloration bleu verdâtre.

Certaines parties de plantes, les fruits par exemple, renferment ordinairement des acides libres. On peut les doser directement, dans le liquide provenant de l'épuisement par l'eau, au moyen d'une solution alcaline titrée; mais cette opération peut aussi s'effectuer avec la solution aqueuse de l'extrait alcoolique (§ 47). Dans le cas où les deux dosages ne sont pas concordants, les nombres fournis par le deuxième essai doivent seuls être considérés comme exacts. L'excédant que donne le premier tient très probablement à la présence de sels acides.

Quand on veut déterminer si une plante ou partie de plante renferme, outre les bitartrates de chaux et de potasse, une certaine quantité d'acide tartrique libre, on évapore la solution en consistance sirupeuse, et on reprend le résidu par de l'alcool absolu ou de l'éther, qui s'emparent de l'acide libre (1). On évapore les solutions et l'on reprend le résidu par un peu d'alcool, puis on ajoute une solution alcoolique d'acétate de potasse. Il se produit ainsi un précipité de bitartrate qu'on recueille et que l'on pèse; le poids obtenu sert à calculer celui de l'acide tartrique (2).

## Recherche des glucoses, saccharoses, etc.

§ **83.** — Nous avons dit, § 70, que la solution alcoolique de la substance pouvait renfermer de petites quantités de glucoses, et que dans ce cas il importait de ne pas oublier d'en faire le dosage.

Nous avons aussi fait remarquer qu'en général, la totalité des glucoses ne se dissolvait pas dans l'alcool absolu froid, et qu'il fallait chercher le restant dans le liquide aqueux.

A cet effet, on peut se servir, en l'absence de tannin et de corps analogues qui réduiraient la liqueur de Fehling, d'une portion de la solution aqueuse préparée d'après le § 71, et y doser la glucose par la solution cupro-potassique (3).

Mais si la liqueur renferme des composés tanniques, il est nécessaire de les éliminer d'abord. On emploie à cet effet, soit le liquide dont on a séparé par filtration le précipité des matières pectiques (§ 73), soit celui dont on a isolé la dextrine et les composés analogues (§ 76); mais avant le dosage, ces liquides devront être débarrassés d'alcool par évaporation et ramenés à leur volume primitif par addition d'eau (§ 197).

Le meilleur procédé pour se débarrasser des corps tanniques, consiste à précipiter le liquide par de l'acétate triplombique, et à éliminer l'excès de plomb par l'acide sulfurique.

(1) Claus (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XVIII, p. 314, 1878). On peut obtenir également de l'acide citrique en solution.

(2) Nessler (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XVIII, p. 230, 1879).

(3) Fehling, dosage du sucre (*Annal. d. Chim. u. Pharm.*, t. CVI, p. 75, 1858). — Graiger (*N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXIX, p. 193, 1868). — O. Schmidt, *id.*, p. 270. — Stuedeler v. Kraun (*Annal. d. Chim. u. Pharm.*, t. LXIX, p. 94). — Pellet (*Journ. de Pharm. et Chim.*, 4e sér., t. XXVII, p. 460, 1878.

Au lieu de nous servir de la liqueur de Fehling (34,639gr sulfate de cuivre, 173gr sel de Seignette, 500-600 de lessive de soude de 1,12 de densité, eau quantité suffisante pour faire 1 litre), nous préparons à l'avance les solutions séparées des trois composants, et nous les mélangeons dans des proportions convenables, au fur et à mesure des besoins (Voyez §§ 84, 88 et 200). On sait qu'avant d'employer la liqueur de Fehling, on doit l'étendre préalablement de 4 volumes d'eau. Partant de là, nous préparons nos trois solutions de manière à ce qu'elles renferment respectivement par litre, 34,639 de sulfate de cuivre, 173gr sel de Seignette, 120gr soude caustique. En mélangeant 10cc de chaque solution et ajoutant 20cc d'eau, on obtient une liqueur dont 10cc correspondent exactement à 10cc de la liqueur de Fehling, additionnée de la quantité d'eau suffisante (c'est-à-dire 4 volumes). On remédie de cette façon aux causes d'erreurs qui résultent de l'emploi d'un réactif préparé à l'avance et souvent altéré.

On procède alors au dosage en faisant bouillir dans une capsule de porcelaine 1 volume donné de la solution cuivrique; on y verse le liquide sucré et l'on ne s'arrête que lorsque toute coloration bleue a disparu et que le protoxyde de cuivre s'est bien déposé.

10cc de la liqueur de Fehling, ou le mélange équivalent des trois solutions dont il a été parlé plus haut, correspondent donc à 0,05 de glucose.

Si l'on éprouve de la difficulté à saisir le moment où disparaît la coloration bleue (ce qui n'est pas rare quand le liquide est coloré), on filtre rapidement quelques gouttes de la solution, on y ajoute un peu d'acide acétique et l'on recherche, à l'aide d'hydrogène sulfuré, ou du cyanure jaune, si le cuivre est entièrement précipité ou non. En faisant usage du cyanure jaune, il ne faut pas attendre que le réactif ne donne plus qu'un résultat absolument négatif. Car, en général, il reste dans la liqueur une trace de cuivre suffisante pour faire apparaître dans ces conditions une légère coloration rouge pâle. Il faut se tenir pour satisfait quand, après quelques minutes de repos, il ne se forme plus de *précipité* brun marron. On peut également filtrer une à deux gouttes de liquide sur une soucoupe de porcelaine et essayer si le mélange de cyanure jaune et d'un peu d'acide acétique donne encore une légère teinte rouge. (Moritz.)

On sait que la solution dans laquelle on se propose de doser la glucose doit être étendue. Le mieux est de s'arranger de manière à ce qu'elle n'en renferme pas plus de 0,5 pour 100. Si, à la suite d'un essai préalable, on remarque que la teneur en glucose est notablement supérieure à celle dont il vient d'être question, il faudrait ramener la liqueur au degré de concentration précédemment indiqué (1).

(1) Soxleht a fait voir (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XVIII, p. 368, 1878) que le dosage de la glucose par les sels de cuivre fournit des résultats différents, selon la concentration des liquides. Il faut donc tâcher d'opérer, dans ces cas, avec des solutions ayant autant que possible le même degré de concentration que la liqueur primitive qui a servi à fixer le titre de la solution cuivrique. Pour doser le sucre par les pesées, en employant un excès de liqueur cuivrique, les erreurs deviennent bien plus considérables.

Malgré cela, ce dernier procédé fournit des résultats satisfaisants quand la proportion de glucose ne dépasse pas certaines limites (Maerker, *Zeitschr. f. Anal. Chem.* t. XVIII, p. 348; *Ulbricht. Chem. Centralbl*, 1878, p. 392).

On peut aussi faire ce dosage par les pesées, en recueillant sur filtre l'oxyde cuivreux pendant que la liqueur est encore chaude et le pesant à la manière ordinaire.

Ce procédé est particulièrement recommandable quand on n'a pas pu apprécier nettement la fin de la réaction, ou que la quantité de glucose mise en expérience n'a pas suffi pour réduire tout le cuivre.

Mais il ne faut pas oublier, dans ce cas, que les solutions alcalines de cuivre dissolvent la cellulose, ce qui diminue d'autant le poids du filtre. Aussi, quand on pèse directement l'oxydule de cuivre, préalablement recueilli sur un filtre taré, on peut, d'après Brunner (1), s'exposer à des erreurs appréciables. Il est préférable de redissoudre après coup le protoxyde de cuivre et de le doser par l'une des méthodes connues, ou bien de doser directement le cuivre resté dans les eaux-mères de la précipitation du protoxyde (2).

317 parties de cuivre métallique ou 357 de protoxyde, ou encore 397 de CuO correspondent à :

180 parties de glucose, 171 de saccharose, 162 de dextrine, d'amidon, etc. (§ 200.)

§ **84.** — Au lieu d'effectuer le dosage des glucoses au moyen de la liqueur de Fehling, on peut se servir de l'iodure double de potassium et de mercure en solution alcaline, réactif recommandé par Sachsse. La solution de glucose avec laquelle on opère doit être préparée comme dans le cas précédent (§ 83.)

Ce procédé rappelle celui de Knapp, qui consiste à employer du cyanure de mercure en solution alcaline. La liqueur de Knapp renferme, par litre, 10 grammes de cyanure de mercure et 10$^{cc}$ d'une lessive de soude marquant 1,145 au densimètre.

40$^{cc}$ de liqueur renferment donc 0$^{gr}$,4 de cyanure et correspondent à 0,10 de sucre de raisin. La fin de la réaction est indiquée par un papier au sulfure d'ammonium (§ 200) (3).

Dans la liqueur de Sachsse, le cyanure de mercure est remplacé, comme nous venons de le dire, par l'iodure, lequel est maintenu en dissolution par de l'iodure de potassium, et additionné de potasse caustique. Or, cette liqueur renferme un excès d'alcali qui fausse les résultats quand la glucose est accompagnée de sucre de canne (4). Heinrich en a modifié la composition de telle manière qu'elle ne renferme que la quantité d'alcali nécessaire (5). Il prend 18 grammes chlorure

(1) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XI, p. 32, 1872.

(2) Weil, *id.*, p. 284; Mohr, t. XII, p. 296, 1873; Jean, *id.*, p. 111; Lagrange, *id.*; t. XV, p. 111, 1876; Brücke, *id.*, p. 100; Maschke, *id.*, t. XVI, p. 625, 1877; *Zeit. f. Anal. Chem.*; t. XVIII; p. 348, 584.

(3) *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLIV, p. 252, 1870. — Mertens (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*; t. XIII, p. 76, 1876). — Brumme (*Id.*, t. XVI, p. 121; 1877). Le réactif de Knapp est beaucoup moins altérable que la liqueur de Fehling. — Haas (*Zeitschr. f. Anal. Chem.*, 1883, p. 215. [L'auteur préfère la liqueur de Sachsse à celle de Fehling quand il y a à doser la glucose en présence de glycérine.]

(4) *Jahrb. f. Pharm.*, 1876, p. 373. — Strohmer et Claus (*Chem. Central.*, 1877; p. 697, 713).

(5) *Chem. Central.*, 1878, p. 409.

mercurique, 25 grammes d'iodure de potassium, 10 grammes de potasse et fait dissoudre le tout dans 1 litre d'eau. 40cc de cette liqueur correspondent à 0gr,1342 glucose. L'opération se fait comme avec la liqueur cupro-potassique. On fait bouillir le réactif mercurique et l'on y verse la solution de glucose par petites portions, au moyen d'une burette graduée. Il est bon de ramener cette solution au titre approximatif de 0,5 pour 100. Le réactif indicateur est du chlorure stanneux qui fait naître un précipité gris tant que le mercure n'est pas entièrement précipité. Les sels ammoniacaux n'empêchent pas la réaction. Le réactif de Nessler pour la recherche de l'ammoniaque renferme, il est vrai, les mêmes composés que ceux de Sachsse et Heinrich, mais il contient une quantité de potasse notablement supérieure, condition essentielle pour la recherche des sels ammoniacaux (§ 97).

Si le liquide ne renferme que de très faibles proportions de sucre interverti, la fin de la réaction ne peut être appréciée que difficilement. Il est bon, dans ce cas, de régler le titre de la solution mercurielle de manière que 5cc au plus précipitent 0gr0168 de sucre interverti.

On peut ainsi doser la glucose par la pesée au moyen d'une liqueur mercurielle.

A cet effet on prend 30 grammes de chlorure de sodium, de l'acétate de mercure formé de 30 grammes HgO dissous dans 25 grammes d'acide acétique cristallisable et de l'eau Q. S. pour faire un litre. On fait bouillir la liqueur avec la solution sucrée, le sublimé produit pendant la réaction se trouve réduit. Il suffit de peser alors le protochlorure de mercure (1). Il est nécessaire de chauffer pendant une heure et d'opérer en présence d'un excès de sel de mercure. La liqueur, en outre, doit être acide. 5,88 parties de calomel correspondent à une partie de glucose.

La solution d'acétate de mercure additionnée de chlorure de sodium ne doit être réduite ni par le sucre de canne, ni par la glycérine, l'arabine ou la dextrine.

§ **85.** — Quand la liqueur soumise à l'analyse ne contient que de la glucose, à l'exclusion de saccharose ou d'autres hydrates de carbone non précipitables par l'alcool, le dosage effectué d'après les §§ 83 et 84 peut être considéré comme exact.

Il n'en est plus de même dans le cas contraire. En effet, bien que ne réduisant pas les liqueurs de Fehling et de Sachsse, quand elles sont à l'état de pureté, les saccharoses peuvent réduire ces deux réactifs en présence des glucoses.

A son tour la méthode par la fermentation (§ 204) donne de bons résultats quand on a affaire à de la glucose seule, mais elle est défectueuse quand les liqueurs renferment des saccharoses qui, dans ces conditions, peuvent se transformer partiellement en glucoses fermentescibles.

Il résulte de là qu'il serait présomptueux de songer à obtenir des résultats rigoureux quand il s'agit d'analyser de pareils mélanges. Il y a des cas cependant, où la méthode réussit parfaitement : c'est, par exemple, quand on a affaire à des mélanges de sucre de canne et de sucre interverti, ou de sucre de raisin. On peut

(1) *Jahresb. f. Pharm.*, 1877, p. 340.

alors combiner les essais polarimétriques avec l'analyse chimique. Mais dans d'autres circonstances il n'en est plus ainsi, et les résultats sont moins certains (§ 208 et 209).

§ **86.** — Le seul procédé opératoire, applicable en pareil cas, serait le suivant: Titrer directement, au moyen de la liqueur de Fehling ou de Sachsse, la quantité de glucose contenue dans les solutions, préalablement débarrassées par l'alcool de tous les hydrates de carbone précipitables par ce véhicule. En second lieu, ajouter à une autre portion de la liqueur une solution de 1/100^e d'acide chlorhydrique et chauffer, dans un appareil à reflux, pendant 15 à 30 minutes. Faire ensuite un nouveau dosage à l'aide de la solution cupro-potassique. Si l'on soupçonne la présence de la *mycose* il faut prolonger l'ébullition pendant plusieurs heures.

Si cette seconde opération fournit le même nombre que le premier, on peut en conclure que le liquide ne renfermait que des glucoses, ou tout au plus de faibles quantités de saccharoses. Au contraire, si le deuxième titrage accuse une quantité de glucose supérieure à la première, on est autorisé à conclure à la présence d'une saccharose et l'on rapporte le résultat obtenu à de la *saccharose ou à ses isomères*. Mais il ne faut pas oublier dans ce cas qu'on est exposé à commettre des erreurs (V. § 207).

§ **87.** — Si la solution ne renferme pas de glucose du tout, mais uniquement de la saccharose, elle ne devra se réduire en présence de la solution cupro-potassique qu'après traitement préalable par l'acide chlorhydrique, à chaud, en admettant toutefois qu'elle ne contienne ni maltose, ni lactose.

Il faudra donc, dans tous les cas, voir comment elle se comporte quand on l'aura fait bouillir avec l'acide, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut (V. § 207).

L'interversion du sucre de canne s'effectue le plus complètement, d'après Pillitz, en chauffant le sucre avec 12 à 13 parties d'eau et 1,5 à 2 pour 1000 d'acide sulfurique ($D = 1{,}12$) dans des tubes formés entre 130 et 150° (1).

En faisant fermenter la liqueur dans ces conditions, on obtient des résultats trop faibles, mais les méthodes de Knapp et de Fehling fournissent des chiffres exacts.

Nous préférons, en général, nous servir d'acide chlorhydrique pour effectuer l'inversion. Cependant, si dans la suite, on était obligé d'éliminer l'acide, il serait plus avantageux de prendre l'acide sulfurique qu'on précipiterait alors au moyen du carbonate de baryte.

§ **88.** Les méthodes indiquées ci-dessus pour le dosage des glucoses et des saccharoses s'appliquent également à la recherche qualitative de ces composés. La glucose pourra être caractérisée, en outre, au moyen de la réaction de Böttger, qui consiste à chauffer la solution à analyser avec du carbonate de soude additionné d'hydrate ou de sous-nitrate de bismuth. Il se produit, dans ce cas, un précipité gris qui provient de la réduction du composé métallique (§ 200).

(1) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. X, p. 456, 1871. — Nicol (*Id.*, t. XIV, p. 177, 1875).

§ **89.** — On différencie les glucoses d'avec les saccharoses au moyen de leurs caractères cristallographiques et de leur action sur la lumière polarisée.

Ces propriétés, d'ailleurs, peuvent toujours être vérifiées quand on opère dans des conditions semblables à celles dont il a été question jusqu'ici, et que la solution ne renferme qu'un seul de ces hydrates de carbone, sans mélange d'aucun autre corps susceptible d'influencer leur cristallisation et leurs caractères optiques. Mais cette dernière condition se présente rarement dans la pratique; car, dans la majorité des cas, la proportion de substance dont on dispose est trop faible pour effectuer des analyses aussi complètes (§§ 205 et 207).

Si l'on possède une assez grande quantité de matière il faudra, avant tout, s'efforcer de séparer les différents hydrates de carbone à l'aide de véhicules appropriés et les soumettre à des cristallisations après décoloration au charbon animal. Mais de pareilles opérations exigent des mois entiers pour être menées à bonne fin. Nous rappellerons à ce propos que parmi les circonstances qui favorisent la cristallisation des sucres figurent en premier lieu l'action des rayons solaires directs, et l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique (V. §§ 205-207).

§ **90.** — Quand on a effectué les pesées de la totalité des substances solubles dans l'eau, d'après le § 72, et qu'on additionne ensuite les poids de ces matières dosées séparément (matières pectiques, dextrine et analogues, glucoses, saccharoses, acides, substances protéiques), on trouve en comparant les résultats que la somme totale est en excès.

Ce résultat s'observe, pour ainsi dire, dans toutes les analyses immédiates. Pour l'expliquer il faut admettre que la plupart des organes des plantes contiennent un ou plusieurs principes solubles dans l'eau et non précipitables par l'alcool et le sous-acétate de plomb, principes qui jusqu'ici ont échappé à toutes les investigations. Il serait téméraire de faire des hypothèses sur la nature de ces composés. Mais nous devons dire que dans bien des cas nous avons cru constater la présence d'une matière qui, bien que soluble dans l'eau et dans l'alcool, une fois retirée de ces véhicules par évaporation, devient presque insoluble dans l'alcool absolu. Cette matière rappelle le principe mucilagineux que l'on obtient par la diffusion des gommes sous l'influence des acides. Ce dernier, en effet, ne peut être précipité de ses solutions aqueuses au moyen de l'alcool.

Nous désignons cette matière sous le nom de « *modification soluble de l'acide gummique* » mais en faisant des réserves au sujet de sa véritable composition (1).

Il importe donc de ne pas négliger d'en faire mention dans les analyses immédiates qui seront exécutées dans la suite.

On ne peut d'ailleurs conclure avec quelque certitude à la présence de cet acide gummique, qu'autant que les deux dosages d'azote, effectués d'après le § 96 relativement aux substances solubles et insolubles, soient concordants.

Supposons qu'on ait dosé l'azote total contenu dans la plante, ainsi que celui

(1) Dragendorff (*Chem. Beitraege z. Pomologie Dorpat*, 1878. *Verlag d. Dorpater Naturforscher Gesellsch.* — Pfeil (*Chem. Beitr. z. Pomologie. Diss. Dorpat*, 1880.

des principes solubles dans l'eau, et d'autre part l'azote des substances protéiques de l'ammoniaque, de l'acide azotique, des alcaloïdes. Si la somme d'azote de ces dernières opérations est notablement inférieure à la différence entre les quantités de cet élément appartenant aux substances insolubles et aux matières solubles, on en conclura que dans certaines circonstances l'eau peut dissoudre des substances protéiques non précitables par l'alcool.

§ **91**. — La mannite est un des principes immédiats que l'on rencontre assez fréquemment dans les plantes. Elle peut se trouver dans des liquides aqueux d'extraction aussi bien que dans les solutions alcooliques. — Elle est insoluble dans l'alcool absolu froid et n'est précipitée de ses solutions aqueuses ni par l'alcool ni par l'acétate neutre de plomb. Sa présence peut donc passer inaperçue et contribuer, par cela même, au déficit dont il a été question au § 90. Mais la facilité avec laquelle elle cristallise sous forme de longues aiguilles soyeuses, permet de la caractériser. Elle n'a pas d'action sur la lumière polarisée. On ne connaît pas, jusqu'à présent, de moyen précis pour effectuer son dosage.

On peut y arriver cependant, approximativement, en précipitant sa solution à chaud par l'alcool et l'acétate de plomb, décomposant par l'hydrogène sulfuré le précipité plombique, soumettant, s'il y a lieu, la liqueur filtrée à une fermentation rapide pour détruire les glucoses, puis évaporant, reprenant par l'alcool à 90° et faisant cristalliser par refroidissement. Mais ce procédé est défectueux en ce que le sucre de canne, etc., peut donner naissance, par fermentation, à de la mannite, et souvent en quantité appréciable (1) (V. § **112**, les indications relatives aux composés qui se rapprochent le plus de la mannite par leurs propriétés physiques et chimiques).

La recherche des principes amers, des glucoses et des alcaloïdes, a déjà été exposée aux §§ 58-69 (V. §§ 165 et 171).

**Recherche des matières albuminoïdes solubles dans l'eau, des sels ammoniacaux et des nitrates.**

§ **92**. — Nous avons dit, § 74, que le dosage des substances albuminoïdes contenues dans la solution aqueuse, obtenue par épuisement du produit à examiner, préalablement traité par l'alcool et par l'éther, fournissait des résultats généralement erronés. Il résulte donc de là qu'il faut épuiser une nouvelle portion de la matière directement par l'eau, et si elle renferme trop de corps gras, comme dans le cas des graines, les lui enlever préalablement, au moyen de l'éther de pétrole. Ainsi, on commencera par épuiser 10 grammes environ de la substance à analyser, par l'éther de pétrole, pour la priver de matière grasse. Après ce premier traitement on séchera de nouveau le résidu à une température ne dépassant pas 40°. On le mettra en contact avec de l'eau, on agitera fréquemment, on filtrera le macéré au bout de quatre à six heures. On peut même chauffer le liquide à une température modérée ne dépassant pas 35° à 40°, et l'on

(1) Dragendorff (*Arch. f. Pharm.*, t. XV, p. 47, 1878).

filtre de nouveau, au bout de quatre à cinq heures, comme il a été dit § 71. (V. § 225).

On consacre une partie de la solution à des essais qualitatifs.

L'iode brunit les matières albuminoïdes.

Le nitrate mercurique de même que le réactif Millon y produisent une coloration jaune, qui passe au rouge par addition d'une trace d'acide azoteux. Il faut veiller à ce que le réactif soit, autant que possible, exempt d'acide azotique libre. Enfin, le sulfate de cuivre fait naître une coloration violette au contact de la potasse caustique.

Si la solution ne renferme pas une forte proportion de matières protéiques, on peut essayer de produire ces réactions avec le précipité résultant de l'addition d'un acide dans la liqueur du § 93. Enfin on confirme les essais précédents par les caractères microchimiques. On utilise la propriété que possèdent les substances albuminoïdes de fixer les matières colorantes, telles que le carmin, la cochenille, le picrocarminate, le violet d'aniline (ce dernier colore le protoplasma en bleu violacé, le nucléus en rouge). Il importe aussi d'indiquer si le précipité de matière albuminoïde est amorphe ou non, etc. (Voyez §§ 74, 90, 95, 194).

Le protoplasma se coagule au contact de l'alcool absolu et de la glycérine; il devient transparent au contact de la potasse et se trouble par l'acide acétique. Quant au noyau, il se colore généralement davantage que le protoplasma, au contact de l'iode et des matières colorantes citées plus haut. Traités par de l'hématoxyline au trentième et de l'alun au 1/10$^e$, les noyaux se colorent en bleu foncé; on peut ainsi prendre de l'hématoxyline et imbiber la coupe d'une goutte d'acide picrique, en ayant soin d'enlever ensuite l'excès d'acide (Schmitz). Les *cristalloïdes* sont solubles dans la potasse étendue, l'ammoniaque et l'acide acétique.

Les substances albuminoïdes sont aussi précipitées de leurs solutions par addition d'acide acétique et de cyanure jaune ou d'acide bichloracétique et de xanthogénate de potasse. En employant ce dernier réactif on obtient un précipité qui, chauffé à 30°, devient floconneux (Zoeller). (Voyez §§ 95, 231, 232).

**§ 93.** — On acidule une partie du liquide filtré (25 à 50$^{cc}$), par quelques gouttes d'acide acétique, et l'on observe s'il se forme ou non un dépôt de *légumine* ou de substances analogues. Dans le premier cas, le composé est recueilli sur un filtre taré, et lavé d'abord avec de l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool à 40 p. 100, enfin, séché et pesé. Plus tard on défalquera le poids des cendres du poids brut de ce produit. Si l'acide chlorhydrique a fait naître un précipité, on sature une autre portion du liquide par de l'acide carbonique, d'où peut résulter un dépôt de *globuline*, qu'on examine ultérieurement au microscope pour voir si elle possède ou non une structure cristalline (§§ 226, 227).

**§ 94.** — Le liquide au sein duquel s'est précipité la légumine, (mais non les eaux de lavage alcooliques), est additionné d'acétate de plomb en quantité suffisante pour neutraliser l'acide chlorhydrique, puis de 5 à 10$^{cc}$ d'une solution concentrée de chlorure de sodium, et soumis à l'ébullition. Il se précipite, dans

ce cas, de l'*albumine végétale* qu'on recueille sur un filtre taré. On lave à l'eau bouillante, puis, avec de l'alcool à 40 p. 100, on sèche et l'on pèse. On tient compte, comme précédemment, du poids des cendres qui se trouvent dans ce précipité.

Si la liqueur ne renferme pas de légumine, on en prend 25<sup>cc</sup>, on additionne 5<sup>cc</sup> de chlorure sodique concentré, on acidule avec quelques gouttes d'acide acétique et l'on fait bouillir. L'albumine est précipitée dans ces conditions, puis elle est traitée comme il vient d'être dit.

**§ 95.** — On prend ensuite une nouvelle portion du liquide, à peu près 25<sup>cc</sup>, on y ajoute la moitié de son volume de chlorure de sodium saturé, et on y verse du réactif tannique tant qu'il se forme un précipité. (Ce réactif contient, par litre, 20 grammes de tannin, 27<sup>cc</sup>,5 d'acide acétique cristallisable, 400<sup>cc</sup> alcool, eau quantité suffisante).

On filtre rapidement pour séparer le précipité, on lave celui-ci à l'eau et on le sèche. Pour en déduire la proportion de matières albuminoïdes qui y sont renfermées, on fait un nouveau dosage d'azote et on multiplie le résultat obtenu par 6,25 (Voyez § 224). Ou bien on pulvérise finement le précipité et on le débarrasse du tannin par l'alcool à 90 p. 100 bouillant. Il suffit alors de jeter sur filtre et de peser les matières albuminoïdes restées insolubles (§ 229).

Cela fait, on compare le poids total des matières protéiques ainsi déterminé, à la somme des poids de légumine et d'albumine trouvés aux §§ 93 et 94. Si le dosage total accuse une augmentation de poids, cet excédant est mis au compte d'une substance de nature albuminoïde, que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique à l'ébullition n'auraient pas précipitée (V. § 232).

Si l'on avait affaire à des drogues très chargées de tannin, le dosage effectué d'après le § 92, ne donnerait que des résultats approximatifs, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer au § 51. En effet, une partie des matières albuminoïdes est rendue insoluble par la présence du tannin. Cette cause d'erreur pourra d'ailleurs être évitée d'après les §§ 96 et 224.

Au nombre des substances qui peuvent influencer le degré de solubilité de l'albumine, il faut certainement compter l'arabine. En effet, Günsberg a fait voir, au moins pour l'albumine de l'œuf, que cette substance, en solution légèrement acide, était précipitée par la gomme. Le précipité se dissout de nouveau dans un excès de réactif. Mais l'arabine se distingue de la gomme, en ce qu'elle ne redissout pas le précipité ainsi formé.

**§ 96.** — A la suite de ces premiers essais, il importe de doser l'azote total contenu dans la matière d'essai, puis de répéter le même dosage, avec le résidu sec provenant du traitement par l'eau du § 92. La différence entre les deux poids indique la proportion d'azote renfermée dans le liquide aqueux. Si cette différence dépasse le poids de l'azote contenu dans les matières albuminoïdes (dosage des §§ 93-95), l'excédant doit être attribué aux sels ammoniacaux, aux amides, aux alcaloïdes, aux nitrates, etc., solubles dans l'eau.

### Recherche de l'ammoniaque.

§ **97**. — Pour faire le dosage des sels ammoniacaux on prend une partie du liquide du § 92, on l'étend de deux volumes d'alcool à 90 p. 100, et l'on jette sur filtre pour séparer le précipité qui s'est formé. On lave à l'alcool, on réunit les liquides, et on distille sur de la magnésie calcinée (1).

Le liquide distillé passe dans un volume déterminé d'une solution normale d'acide sulfurique. Il faut éviter les pertes de gaz et, en même temps, empêcher la magnésie de passer dans la liqueur titrée.

Pour faire ce dosage nous nous servons d'un ballon A, assez grand pour qu'il ne soit rempli qu'à moitié par le mélange magnésien. On met un tampon de coton de verre dans le col du ballon. Le bouchon est percé de deux trous; dans l'un d'eux s'engage un tube de verre terminé par un caoutchouc et une pince *b*; dans l'autre, on introduit un tube *c* deux fois recourbé, muni d'une boule *d*. Ce dernier tube pénètre jusque près du fond d'un petit flacon à deux tubulures B, qui est muni lui-même d'un tube *e* rempli de boules de verre de la grosseur d'un pois. C'est par cette tubulure e, que l'on introduit la dissolution titrée dans le flacon B, afin de fixer sur les perles de verre le peu d'ammoniaque qui aurait pu ne pas se condenser dans le flacon B. Celui-ci doit être refroidi pendant la distillation.

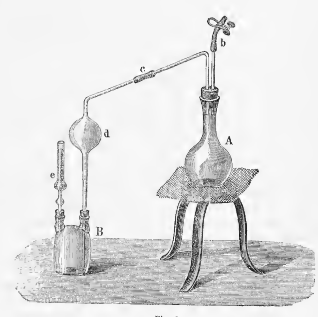



Fig. 2.

Pour reconnaître la fin de l'opération on ouvre de temps en temps le caoutchouc *b* et l'on promène, devant les vapeurs qui s'en échappent, un papier

(1) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, t. XX, p. 37, 1881.

trempé dans le réactif de Nessler (1) ou dans de l'hématoxyline. Cette dernière ne doit pas devenir violette, l'autre ne doit pas brunir.

Quand toute l'ammoniaque a passé à la distillation, on titre l'acide qui reste dans la solution, et l'on calcule, d'après la méthode ordinaire, la quantité d'ammoniaque correspondante.

*b*) Un autre procédé consiste à évaporer la solution au bain-marie ; on obtient un résidu de chlorure d'ammonium. On l'arrose d'un peu d'eau et on évapore à plusieurs reprises ; finalement on dose le chlorure restant, au moyen du nitrate d'argent, et l'on en déduit la quantité d'ammoniaque.

*c*) On peut aussi se servir de la méthode de Schlœsing. A cet effet, on prend quelques grammes de la substance qu'on réduit en poudre fine, ou mieux, on en fait un extrait mou. On mélange intimement avec un lait de chaux, dans une capsule de porcelaine à fond plat, qu'on dispose sous une cloche de verre, à côté d'une autre capsule contenant un volume déterminé d'acide sulfurique normal. On abandonne le tout, pendant deux à trois jours. Au bout de ce temps, la base volatile a été absorbée par l'acide. En titrant l'acide restant, on obtient immédiatement la quantité d'alcali disparu. Il est essentiel de maintenir la cloche à une température constante et relativement basse (8°-10°), car autrement il se condenserait, sur les parois, des gouttes d'eau qui pourraient dissoudre un peu de gaz ammoniac.

Dans les essais précédents on ne tient aucunement compte de la décomposition possible des matières albuminoïdes, au contact de la chaux et de la magnésie, décomposition qui peut donner naissance à de l'ammoniaque (2).

Il serait donc prudent, avant tout dosage, d'éliminer les matières protéiques au moyen du sous-acétate de plomb. A la vérité, l'asparagine et la glutamine ne seraient pas précipitées dans ces conditions. Elles ne sont pas décomposées par la chaux à l'état pur; mais mélangées, elles le sont partiellement, et fournissent entre autres produits des sels ammoniacaux.

Pour se prémunir contre cette cause d'erreur, Schultze conseille de faire bouillir la solution au préalable, avec de l'acide chlorhydrique (§ 191), pendant une heure ou deux. De cette manière on peut doser l'ammoniaque qui existait dans la matière d'essai, plus celle qui s'est formée par suite de la transformation de la glutamine et de l'asparagine en amines-acides correspondantes. Cette dernière quantité d'ammoniaque peut d'ailleurs être appréciée, au moyen du procédé de dosage donné par Sachsse, pour l'asparagine et la glutamine.

Si le procédé par distillation avec la chaux ou la magnésie, est exécuté avec toutes les précautions voulues, on obtient, en général, un résultat satisfaisant.

**§ 98.** — Dans le cas où la matière d'essai renferme, indépendamment des composés ammoniacaux, des amines ou des alcalis organiques volatils, le dosage précédent ne serait pas suffisant, car ces dernières substances peuvent dégager de l'ammoniaque et neutraliser une partie de l'acide.

(1) Ce réactif se prépare en mêlant ensemble deux dissolutions concentrées renfermant respectivement 2 p. de sublimé et 2 1/2 d'iodure de potassium, puis ajoutant 6 p. de potasse et étendant d'eau de manière à faire 36 parties.

(2) Schultz (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 171, 1878).

Or, comme beaucoup de ces amines et de ces alcaloïdes donnent, avec le chlorure de platine, des chloraplatinates solubles dans l'alcool et dans l'alcool éthéré, on est obligé d'ajouter un excès de chlorure de platine, d'évaporer au bain-marie, et de recueillir sur un filtre taré le chloroplatinate, qui reste comme résidu après cette évaporation.

Si alors un second dosage fournit la même quantité d'ammoniaque que le premier, on peut en conclure qu'il n'y a pas d'amines, ou qu'il n'y en a que des traces. Si le résultat était plus faible que le premier, il faudrait attribuer cette différence à la présence d'alcaloïdes volatiles. Si, au contraire, le poids du chloroplatinate obtenu est plus considérable qu'on pouvait le supposer, d'après la quantité d'ammoniaque trouvée par le premier dosage, on peut rapporter cet excédant à des composés amidés, dont le poids atomique est plus élevé que celui de l'ammoniaque, et dont le chloroplatinate est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est à remarquer cependant, que le procédé de dosage du § 97, ne donne pas toujours des résultats entièrement exacts, par la raison que certains chlorhydrates, ceux de coniine et de nicotine, par exemple, se volatilisent presque en totalité.

Pour effectuer la séparation de l'ammoniaque et des amines, on peut aussi se baser sur ce que les chlorhydrate, sulfate et oxalate d'ammoniaque sont insolubles dans l'alcool, ou en tous cas, bien moins solubles que les sels correspondants des amines.

D'après cela, si l'on veut caractériser les bases d'une manière plus complète, on prend une portion plus considérable de la matière première, et l'on distille comme d'après § 97, avec de la chaux ou de la magnésie.

L'ammoniaque ou les amines volatiles sont reçues dans une dissolution de l'un des acides précités. On évapore à sec, au bain-marie, on reprend par l'alcool, on évapore de nouveau, et l'on distille le résidu avec de la chaux, dans un courant d'hydrogène (V. § 239).

§ **99.** *Dosage de l'acide azotique.* — On prend une nouvelle portion du liquide du § 71 et l'on opère, soit d'après le procédé de Schultze (1), ou celui de Wulfert (2).

*Procédé Schultze.* — On chauffe la solution avec de la potasse pure jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque. Puis on chauffe avec du permanganate de potasse, privé de nitre, en suffisante quantité pour qu'après dix minutes la liqueur reste légèrement rosée. On décompose ce léger excès de permanganate par de l'acide formique, on neutralise avec de l'acide sulfurique et on réduit à 10$^{cc}$ environ. On introduit ensuite cette solution dans le vase A (3) (fig. 3) et l'on ajoute un poids déterminé d'aluminium en poudre et de la soude caustique. L'hydrogène, produit dans ces circonstances, va réduire l'acide azotique, et la quantité de gaz disparu, transformé en eau, servira à calculer la proportion d'acide azotique contenu dans la matière.

On introduit un volume donné de soude caustique dans l'allonge B dont l'extré-

(1) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. VII, p. 392, 1868.
(2) *Landw. Versuchs-tationen*, t. XII, p. 164, 1869.
(3) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. II, p. 379, 1863; t. VI, p. 379, 1867.

mité *e* peut être bouchée exactement par le tube intérieur *c*, rodé dans le col. La solution alcaline ne pourra donc descendre en A que si l'on soulève légèrement le tube *c*. On laisse couler peu à peu la soude dans le vase inférieur, et l'on s'arrange de façon à ce que l'opération dure de 2 à 3 heures environ. A communique par les tubes *hk* avec la partie supérieure d'un tube gradué C qui est lui-même mis en communication avec la partie inférieure d'un tube pareil, mais non gradué D. Les deux tubes sont remplis d'eau jusqu'au point de repère marqué *o* sur le tube C. L'hydrogène qui se dégage passe dans l'éprouvette C et refoule l'eau.

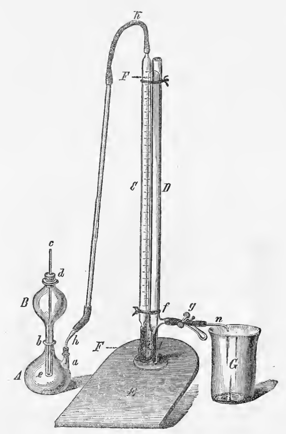


Fig. 3.

On ouvre de temps en temps la pince *g* afin de laisser écouler un peu de liquide, et de conserver le même niveau dans les deux tubes. L'opération terminée, on lit la division à laquelle s'arrête le gaz dans le tube C et on en déduit le volume d'hydrogène dégagé. On retranche de ce volume celui de la dissolution alcaline introduite en A. On note la température et la pression. On fait un nouvel essai avec les mêmes réactifs exempts d'azotate et l'on note de nouveau le volume d'hydrogène dégagé. Sachant alors qu'un atome d'acide azotique ou d'azotate

de potasse exige, pour être réduit, 8 atomes d'hydrogène, on en déduit facilement le poids de l'acide azotique.

§ **100**. *Procédé Wulpert.* — Ce procédé constitue une modification de celui de Schlœsing. On fait bouillir avec un lait de chaux 0,50 à 1 gramme de la matière pulvérisée. On filtre, on lave, on évapore les liqueurs réunies et on les ramène à un volume de 30 à 40$^{cc}$ environ. Cela fait, on sature la solution de gaz chlorhydrique et on l'introduit dans un ballon A dont le col, fortement rétréci, est relié au moyen d'un tube de caoutchouc à un tube de verre recourbé *a*. Ce tube *a* est muni d'un caoutchouc à pince *b* et se continue par un tube recourbé *c*. On ouvre le caoutchouc *b* et l'on fait bouillir le contenu du ballon jusqu'à ce que les 3/4 du liquide aient distillé; de cette manière, tout l'air du ballon et du tube de verre est expulsé. On plonge ensuite l'extrémité *c* dans un verre à pied contenant environ 30$^{cc}$ d'une solution concentrée de protochlorure de fer, on continue à chauffer un instant puis on met la pince sur le caoutchouc *b* et on enlève le feu; par suite du refroidissement, il se fait un vide dans le ballon A. On ouvre alors avec précaution le caoutchouc *b* de manière à faire pénétrer dans le ballon 15-20$^{cc}$ de protochlorure exempt de bulles d'air. On

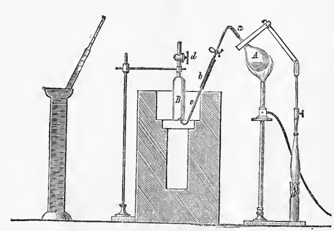


Fig. 4.

ferme de nouveau, on remplit le verre à pied d'acide chlorhydrique ($D = 1{,}12$) et l'on fait pénétrer dans le ballon de 25 à 40$^{cc}$ du liquide de manière à entraîner tout le protochlorure resté d'abord sur les parois du tube. Cela fait, on met un petit bouchon à l'extrémité du tube *c*, et on la fait passer sous une éprouvette remplie de mercure et placée sur la cuve. On adapte la pince en *b* et l'on chauffe le ballon jusqu'à ce que la tension du bioxyde d'azote produit soit assez forte pour contrebalancer à peu près la pression extérieure. Il faut veiller à ce que le mercure ne passe pas dans le ballon, mais il peut monter sans inconvénient dans le tube. On en chassera au besoin l'acide chlorhydrique qui a pu y rester. A ce moment on enlève la pince; on modère l'ascension du mercure dans le tube par une pression convenable exercée sur le caoutchouc *b*. Le bioxyde

d'azote s'échappe finalement et passe dans la cloche B. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'au bout de 8 à 10 minutes la moitié du contenu du ballon ait passé à la distillation. On est certain que tout le bioxyde d'azote a passé dans B avec la liqueur. La cloche B est surmontée d'une tubulure à robinet *d*, sur laquelle on adapte, après refroidissement, une éprouvette graduée *f* pleine de mercure. En ouvrant le robinet, on permet au gaz de passer dans *f* où l'on mesure son volume qui servira à calculer le poids d'acide azotique correspondant (1).

§ **101**. — Nous avons indiqué, § 96, la manière de déterminer les substances contenues dans l'extrait aqueux de la matière. Or, en comparant ce nombre à la somme de l'azote provenant de chacune des substances en particulier, telles que les matières protéiques, les alcaloïdes, l'ammoniaque, les azotates, il peut se faire qu'il n'y ait pas concordance parfaite; s'il existe une différence, on mettra le déficit sur le compte des matières albuminoïdes non précipitables par la méthode des § 93 et 94, ou d'amines acides, telles que l'acide *sclérotinique*, l'acide *cathartique*, etc. (Voyez § 242).

**Recherche de l'inuline.**

§ **102**. — Nous avons dit au § 75 que la majeure partie de cet hydrate de carbone se trouvait dans les drogues sèches à l'état de modification insoluble; mais dans la plante fraîche, il existe en dissolution dans le suc cellulaire. Pour le déceler dans ce cas, on épuise la substance à examiner par l'eau (d'après les §§ 71 et 92), on laisse en digestion pendant un certain temps, à 55° ou 60°, sans dépasser cette température : l'inuline se dissout alors dans ces conditions. En prenant un volume de ce liquide, et l'additionnant de 3 volumes d'alcool, elle se précipite. Cette opération peut servir au dosage. Quand on a soin d'ajouter au résultat trouvé 4 décigrammes d'inuline pour chaque 100$^{cc}$ du liquide hydro-alcoolique (non pas l'alcool employé pour les lavages) (2), on obtient des résultats assez exacts. Le précipité d'inuline n'est jamais floconneux ou caillebotté, mais pulvérulent.

En solution aqueuse, elle dévie à gauche la lumière polarisée; les acides étendus la transforment facilement, à chaud, en sucre lévogyre. Cette propriété permet donc aisément de la doser au moyen de la liqueur de Barreswil, après sa transformation en lévulose. On aura soin naturellement de faire les corrections indiquées plus haut. Il est bon d'ailleurs de n'appliquer cette méthode de recherche qu'après s'être assuré de la présence de la substance à l'aide d'un essai préliminaire.

L'inuline se présente au microscope sous la forme de masses amorphes contenues dans les cellules parenchymateuses; on la reconnaît dans les plantes fraîches, mises en macération pendant quelques jours dans de l'alcool, à ses cristaux sphéroïdes très caractéristiques. Ils s'imbibent très difficilement de liquides

(1) Schlœsing (*Journ. f. pract. Chem.*, t. LII, p. 142. — Frühling et Grouven (*Landwirthsch. Versuchsstat*, t. IX, p. 9, v. p. 150, 1867). — Reichardt (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. IX, p. 24, 1870.

(2) Dragendorff (*Monographie de l'Inuline*, Saint-Pétersbourg, 1870. Schmitzdorff).

et ne se gonflent pas sous l'influence des acides ou des alcalis, mais se détachent simplement des cellules. L'inuline ne jouit pas elle seule de ces propriétés, car d'autres substances peuvent, dans les mêmes conditions, présenter la même forme cristalline : telles sont l'*inuloïde*, qui remplace l'inuline au printemps dans les rhizômes des synanthérées — un principe indéterminé de l'« *acetabularia mediterranea* » — et la *marattine* (Voyez § 81).

L'inuloïde se différencie de l'inuline par sa plus grande solubilité dans l'eau (1).

## VI

### RECHERCHE DES SUBSTANCES SOLUBLES DANS LA SOUDE CAUSTIQUE DILUÉE : ACIDE MÉTARABIQUE, MATIÈRES ALBUMINOIDES, PHOLABAPHÈNES, ETC.

§ **103.** — On délaie dans l'eau le résidu insoluble encore humide qui provient de l'extraction aqueuse (§71) et on ajoute à ce liquide 1 ou 2 millièmes d'hydrate de soude (2). On s'arrange de manière à ce que $10^{cc}$ de la solution correspondent à $1^{gr}$ de la substance primitive. On agite et l'on fait macérer le tout pendant 24 heures. Au bout de ce temps on en filtre un certain volume (20 à $50^{cc}$), on neutralise le liquide filtré par de l'acide acétique, on ajoute de l'alcool à 90° (3 volumes) et on laisse le précipité se former à froid pendant 24 heures. On le jette ensuite sur un filtre taré, on le lave à l'alcool à 75°, on le sèche et on le pèse, puis on calcine et l'on prend le poids des cendres. Ce précipité renferme en général un mélange de corps pectiques (correspondant à l'acide métarabique de Scheibler) et de matières albuminoïdes (§ 195).

§ **104.** — Si l'on a des raisons de supposer que ce précipité renferme des matières albuminoïdes en proportions appréciables, il importe de les doser. A cet effet, on prépare une nouvelle portion du précipité d'après le paragraphe précédent, on y détermine le poids de l'azote et l'on calcule d'après cela, au moyen d'un facteur connu, la proportion des matières albuminoïdes (§ 224). On retranche alors le nombre ainsi obtenu de celui qu'on a trouvé § 103 (V. §§ 226, 236, 238).

§ **105.** — Cependant on ne peut inscrire ce nombre dans le tableau général de l'analyse qu'autant qu'il se rapporte à la proportion de la matière albuminoïde calculée d'après le poids de l'azote contenu dans l'extrait aqueux du résidu (§ 96). Si la première détermination fournit un résultat supérieur à la seconde, c'est le dernier dosage qu'il faut considérer comme le plus exact. Il suffit de reprendre la remarque du § 92 pour se rendre compte de ce fait. En effet, la matière du § 102, traitée d'abord par l'alcool et l'éther, avant d'être épuisée par l'eau, doit nécessairement fournir un liquide aqueux renfermant moins de substances albuminoïdes que celui qui provient de l'extraction directe d'après le § 92. Or, comme

(1) *Annal. de Chem. u. Pharm.*, t. CLVI, p. 190, 1870.

(2) Pas plus, sans cela l'amidon serait attaqué.

ce dernier résidu nous a servi à doser les matières albuminoïdes solubles, nous ne devons pas le négliger quand il s'agit des matières albuminoïdes insolubles.

Nous ferons remarquer en terminant qu'un seul traitement à la soude n'est pas toujours suffisant pour épuiser la substance d'une manière complète. Il sera donc toujours utile de faire une seconde et même une troisième macération.

**§ 106.** — On peut se demander si toutes les matières albuminoïdes insolubles dans l'eau se dissolvent dans ces conditions dans la soude caustique. Nous répondrons à cela qu'il résulte d'une longue série d'analyses exécutées sous notre direction par MM. Stackman, Karoll, Cramer et Dolmatoff, qu'après un épuisement très complet d'une plante au moyen de l'eau, de l'alcool et de la soude caustique, on ne pouvait constater la présence de l'azote que dans les parties extrêmement subéreuses. Du reste, après avoir épuisé la matière avec la soude, on peut essayer de déterminer l'azote dans le résidu au moyen du procédé Lassaigne et mettre le résultat trouvé sur le compte des « matières azotées insolubles dans la soude étendue». Les nombreuses expériences faites dans notre laboratoire par Treffner (1), avec une variété de mousse de la Livonie, prouvent que dans certains cas cette dernière portion d'azote peut être assez considérable.

Dans tous les cas il importe de faire un dosage d'azote, quand les recherches préliminaires accusent la présence de cet élément dans le résidu épuisé par la soude (V. §§ 232 et 238).

**§ 107.** — On évapore à sec le liquide filtré du § 103 auquel on ajoute l'alcool qui a servi au lavage du précipité; on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids; après quoi, on le pèse et on en retranche le poids de l'acétate de soude qui se trouvait dans la liqueur (V. § 237.) Le reste est constitué par des matières solubles dans la soude étendue, mais non précipitables ultérieurement par l'acide acétique et l'alcool. On traite ce précipité par quelques centimètres cubes d'eau; si la solution est complète, on conclut à l'absence de *phlobaphènes* ou de substances analogues, solubles dans l'alcool. Quelquefois on trouve dans ce précipité des produits de décomposition de l'acide *métarabique* et des substances pectiques.

En effet, ces derniers composés subissent, outre les modifications dont il sera question au § 195, des décompositions diverses sous l'influence de la soude, et les produits qui en résultent ne sont pas précipitables par l'alcool. Mais généralement les substanes non précipitables par ce véhicule doivent se ranger parmi les matières albuminoïdes (V. § 236).

**§ 108.** — Si le résidu de l'évaporation du paragraphe précédent, traité par l'eau, fournit une masse brune insoluble on a affaire à des *phlobaphènes* (V. § 48). On jette le précipité sur filtre; on le lave, on sèche et l'on pèse. On retranche son poids du poids total de celui du § 106, avant de calculer le poids des matières pectiques, de la caséine, etc. (V. § 246).

Au nombre des substances déjà étudiées nous rangerons encore l'acide *poly-*

(1) *Dissert. Dorpat*, 1881.

*porique* trouvé par Stahlschmidt dans diverses espèces du genre polypore (1). Ce corps est insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique glacial, un peu soluble dans le chloroforme, l'alcool et l'alcool amylique à chaud. Il se dissout en produisant une coloration violette dans de l'eau ammoniacale. Les solutions alcalines sont précipitées par l'acide chlorhydrique. Il cristallise en tables rhomboïdales et fond vers 300°.

Il nous paraît certain que l'*acide humique* des analyses anciennes n'est autre chose que le phlobaphène ou l'un de ses produits de décomposition. En général, quand la plante à analyser n'est pas altérée par un commencement de moisissure, on n'y trouve pas d'acide humique, ou du moins il ne s'en rencontre guère que dans quelques racines à écorce épaisse et dans des champignons ligneux. Dans tous les cas ces substances se comportent, vis-à-vis des dissolvants, absolument comme les phlobaphènes. Elles renferment, à côté du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions pour former de l'eau et ne donnent pas, sous l'influence de la potasse en fusion, les produits de décomposition des phlobaphènes, produits dont il a été question § 42.

## VII

### RECHERCHE DES PRINCIPES SOLUBLES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ÉTENDU : AMIDON, PARARABINE, OXALATE DE CHAUX, ETC.

§ **109**. — Le résidu insoluble provenant du traitement indiqué § 103 est lavé à l'eau (par décantation ou suivant la méthode du § 71), puis il est mis en suspension dans de l'eau acidulée avec 1 p. 100 d'acide chlorhydrique en ayant soin d'observer les prescriptions données plus haut relativement aux proportions relatives de matière solide et de liquide. La suite de l'analyse dépend de la présence ou de l'absence de l'amidon, ainsi que de la présence de la pararabine ou de substances analogues. L'amidon se reconnaît naturellement à l'aide du microscope : on essaie de constater la forme de ses granulations et on fait la réaction avec l'eau iodée (2).

§ **110**. — Si nous prenons d'abord en considération le cas le plus simple, c'est-à-dire celui où les deux substances ne se trouvent pas simultanément dans la matière, le traitement à l'acide aura surtout pour but l'extraction de l'oxalate de chaux. On fait digérer pendant 24 heures environ avec de l'acide chlorhydrique

(1) *Annal. de Chem. u. Pharm.*, t. CLXXXVII, p. 177, 1877.

(2) Ce n'est que dans le cas où l'amidon serait accompagné, dans la plante, de grandes quantités de matières pectiques, qu'il ne se colorerait pas en bleu sous l'influence directe de l'eau iodée. Pour obtenir ce résultat, il faut enlever préalablement la matière pectique par une solution très étendue de soude (1/1000). Une solution plus concentrée attaquerait l'amidon et ne pourrait pas servir.

Si l'on emploie le résidu du § 103 pour y rechercher de l'amidon, le traitement par la soude n'est pas nécessaire (*Monographie des grains d'amidon*. Naegeli, Bâle, 1858). — Vogl (*Zeitschr. d. Osterr. Apoth. Vereins*, 1866, p. 290, 310).

à 30°; on filtre; on prend un volume déterminé de liquide, soit 25-50$^{cc}$, on le neutralise par de l'ammoniaque ou bien on l'additionne d'un poids connu d'acétate de soude, on ajoute ce dernier en vue de convertir l'acide chlorhydrique en chlorure de sodium; on laisse déposer le précipité d'oxalate de chaux, insoluble dans l'acide acétique, et quand la liqueur s'est complètement éclaircie par le repos, on jette le précipité sur un petit filtre. On le lave, on le dessèche et enfin on le pèse soit à l'état de carbonate au moyen d'une calcination ménagée, soit à l'état de chaux caustique en poussant la calcination à ses limites. Quant à l'eau mère du précipité d'oxalate et aux eaux de lavage, on peut les évaporer à siccité et prendre le poids du résidu. Connaissant le poids du chlorure de sodium fourni et celui de l'acétate non décomposé, il est facile de voir si ce résidu renferme encore d'autres substances extraites par l'acide, telles que des matières albuminoïdes, par exemple (§ 233).

On peut encore doser l'oxalate de chaux en dissolvant le précipité dans de l'acide sulfurique étendu et en déterminant l'acide oxalique de la solution au moyen d'hypermanganate de potasse (V. §§ 81 et 219).

L'oxalate de chaux se trouve toujours dans les végétaux sous forme de cristaux, et dès lors sa présence pourra être constatée à l'aide du microscope. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et solubles dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.

On s'assure également, au moyen d'un examen microscopique, si tout l'oxalate de chaux a été dissous lors du traitement du § 109; s'il n'en était pas ainsi, il faudrait recommencer l'extraction à l'acide.

§ **111**. — Si l'oxalate de chaux est accompagné de *pararabine*, à l'exclusion de l'amidon, on fait comme précédemment une macération de 24 heures, suivie d'une courte ébullition dans un appareil à reflux.

On filtre le liquide encore chaud et l'on en neutralise un certain volume par l'ammoniaque; après quoi on ajoute 2 à 3 volumes d'alcool à 90°. Il se forme de cette façon un précipité qui renferme l'oxalate de chaux et la pararabine. On jette sur filtre, on lave avec de l'alcool à 60-70°, on pèse, et l'on prend le poids des cendres. On obtient ainsi le poids de la chaux d'après lequel on calcule la quantité d'oxalate correspondant. On retranche ce dernier du poids total du précipité et l'on a par différence le poids de la pararabine.

En évaporant les eaux mères du précipité de pararabine, on pourra encore s'assurer, d'après le poids du résidu, si l'acide chlorhydrique a dissout d'autres substances ou non. On pourrait constater de cette façon la présence de matières albuminoïdes; le précipité de pararabine peut même en renfermer quelquefois; mais, dans ce dernier cas, il est facile de s'en assurer et même de déterminer la proportion d'albumine en faisant un dosage d'azote (V. § 233).

§ **112**. — S'il n'y avait pas d'oxalate de chaux, mais seulement de la pararabine, on suivrait encore le procédé du § 111, en supprimant naturellement le dosage de la chaux. Précipitée par l'alcool, la pararabine se gonfle dans l'eau, mais ne s'y dissout qu'à la façon des acides. Les alcalis la précipitent; l'acide sulfurique étendu ne la convertit pas en arabinose.

§ **113.** — Si l'on a un mélange d'oxalate de chaux et d'amidon sans pararabine, on fait bouillir la matière avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, pendant 4 heures, dans un appareil à reflux. On ne se contente pas de faire digérer au bain-marie; on prend la tare du ballon avant l'opération; puis la saccharification terminée, on pèse de nouveau, et si l'appareil a perdu de son poids, on ajoute de l'eau pour remplacer celle qui s'est évaporée. On filtre l'oxalate de chaux, on traite ensuite une portion du liquide, et on pèse d'après le § 110 pour voir si elle renferme ou non des matières albuminoïdes. Dans une autre, on dose le glucose et l'on calcule à l'aide de cette donnée la quantité d'amidon préexistante. (§ 83.)

Il serait aisé de modifier la méthode, si le précipité ne renfermait que de l'amidon, à l'exclusion de l'oxalate de chaux.

Dans le cas où le précipité renfermerait à la fois de l'oxalate de chaux, de la pararabine et de l'amidon, nous procédons de la manière suivante : nous faisons bouillir la matière précipitée d'après le § 109 avec de l'eau (10$^{cc}$ pour 1$^{gr}$ de substance); nous laissons refroidir jusqu'à 40-50°, puis nous ajoutons à la liqueur quelques centigrammes de diastase et nous abandonnons le tout à cette température jusqu'à ce que l'empois d'amidon soit liquéfié. Nous jetons sur filtre pour séparer le précipité insoluble qui doit être traité ensuite comme dans le cas du § 111. Quant au liquide filtré qui renferme les produits de transformation de l'amidon, on en prend un volume déterminé, on le fait bouillir avec un peu d'acide chlorhydrique dans un appareil à reflux (§ 113), puis on dose la glucose produite et on en déduit la proportion correspondante d'amidon.

§ **114.** — Si l'on avait à chercher l'amidon dans une partie de plante qui n'aurait pas été traitée au préalable par les dissolvants, et si cette plante renfermait en outre beaucoup de matière pectique, d'acide métarabique, de pararabine et de glucosides, on pourrait mettre à profit une méthode qui réussit également bien en présence des corps précipités et que nous avons fait connaître en 1861 (1).

La matière réduite en poudre est introduite dans un tube fermé avec 30 parties d'une dissolution alcoolique de potasse (4 parties de potasse pour 100 d'alcool).

(1) *Journ. f. Landwirthsch.* Mai 1862. — *Pharm. Zeitschr. f. Russ.*, t. I, p. 46. — Musculus (Dosage de l'amidon à l'état de glucose après traitement par l'acide sulfurique) *Chem. Centralb.* 1860, p. 602. — *Compt. rend.*, 1860. — Philippe (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, N. F., t. III, 1867, p. 400).

Sachsse a démontré qu'il était préférable d'employer de l'acide chlorhydrique pour obtenir l'interversion (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 231, 1878.

D'après Sachsse, la formule de l'amidon devrait être représentée par $6.C^6H^{10}O^5+H^2O$, plutôt que par $C^6H^{10}O^5$. Mais d'après les recherches les plus récentes de Salomon (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, 1883, p. 111), c'est à l'ancienne qu'il faut donner la préférence.

*[Musculus qui a publié sur les modifications et le dédoublement de l'amidon, dans diverses circonstances, de nombreux mémoires (*Compt. rend.*, 1870, p. 857, *Journ. de pharm.* d'Als.-Lor., 1874. — *Id.* 1878, p. 134. — *Id.* janvier 1881. — *Id.* juin 1878. — *Id.* mars 1881), réfute d'une manière complète la théorie récente de Salomon. Les différentes dextrines, ainsi que la maltose qui résultent de la saccharification de l'amidon ne peuvent s'appliquer qu'en envisageant cette substance comme un poly saccharide de la formule $n(C^6H^{10}O^5)$ dans laquelle la valeur de $n$, qui ne peut pas être moindre de 5 ou 6, reste à déterminer]*.

On chauffe à 100° durant 24 à 48 heures. Au bout de ce temps on jette sur filtre, on lave à l'alcool, tant que le liquide filtré présente une réaction alcaline, puis on introduit le précipité dans un verre à pied et on l'épuise à l'eau. Finalement on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique faible, et on termine le dosage comme il a été dit précédemment. Sous l'influence de la potasse alcoolique une partie des matières étrangères qui accompagnent l'amidon et qui rendent son dosage inexact entrent en dissolution. Le reste est transformé en matières solubles que l'eau enlève ensuite tandis qu'elle laisse l'amidon inaltéré (V. § 243).

## VIII

### DÉTERMINATION DU LIGNEUX, DE LA CELLULOSE ET DE SES ISOMÈRES.

§ 115. — Le résidu resté insoluble après traitement par les divers véhicules, préalablement lavé à l'eau, d'après le § 109, est séché et pesé. Cela fait, on le pulvérise aussi finement que possible et on le fait digérer avec de l'eau de chlore fraîchement préparée jusqu'à ce qu'il ait acquis une couleur pâle (100$^{cc}$ d'eau de chlore pour 1$^{gr}$ de poudre). S'il ne s'est produit aucun changement au bout de deux à trois jours, on décante l'eau de chlore, on la renouvelle; et l'on recommence même une troisième fois si c'est nécessaire. Finalement on jette le résidu sur un filtre taré; on le lave avec l'eau contenant 0$^{gr}$003 de potasse, aussi longtemps que la liqueur présente une teinte brune, puis à l'eau distillée, et finalement on sèche et l'on pèse. La perte de poids représente la *lignine* ou *matière incrustante*, la majeure partie de la *subérine* et la substance cuticulaire (V. § 247).

Au lieu d'eau chlorée on pourrait se servir d'eau bromée; cependant la première semble agir plus complètement.

Nous ferons remarquer, qu'au point de vue micrographique, les cellules lignifiées absorbent facilement la fuchsine en solution aqueuse et retiennent énergiquement le colorant. Quand on traite ensuite la préparation microscopique par une goutte de glycérine, les parties lignifiées conservent leur couleur, tandis que les parties plus molles cèdent de nouveau la matière colorante.

La meilleure manière d'opérer consiste, d'après Russow (1), à traiter la coupe par une goutte de fuchsine étendue, de disposer le couvre-objet, puis d'ajouter quelques gouttes de glycérine et d'abandonner la préparation pendant 24 heures. Styler (2) trempe la coupe microscopique dans une dissolution étendue de chlorure de calcium 1/60; puis, pendant une heure, dans de l'hyposulfite de soude 1/32. Il lave ensuite à l'eau, passe dans de l'alcool et finalement dans une dissolution alcoolique d'acétate de rosaniline (1/960) dont on enlève l'excès au moyen de l'alcool.

Le bleu d'aniline est un excellent colorant du parenchyme. (Ce réactif se compose de bleu d'aniline 0$^{gr}$,0325; eau 3,88; acide nitrique 0,5; alcool Q. S. pour faire 40$^{gr}$.) On laisse macérer la préparation pendant quelques minutes

(1) *Sitz. Ber. d. Dorpat. Natur. Ges.*, 1880, p. 419.
(2) *Pharm. Journ. und Trans.*, t. VI, p. 741, 1876.

dans la solution rouge; on la lave ensuite dans de l'alcool et de la térébenthine et on l'examine plus tard au microscope.

On doit à Wiesner une autre réaction du ligneux (1), qui consiste dans l'emploi d'une solution à 0,5 p. 100 de phloroglucine, en présence de l'acide chlorhydrique. Il se produit dans ces circonstances une coloration qui varie du rouge au violet.

§ **116.** — Le résidu insoluble du § 116 renferme un mélange de cellulose, de mésophylle, restant de substance cuticulaire, et d'une petite quantité de matières minérales.

Pour doser approximativement ces composés, on détache le précipité du filtre, on le délaye dans de l'acide azotique de (1,16 — 1,18 D.), on ajoute du chlorate de potasse et on laisse macérer, en agitant de temps en temps, jusqu'à ce que la matière soit devenue presque incolore. Si la réaction n'est pas achevée après quelques jours de macération, on chauffe, pendant 1 ou 2 heures à 40°, sans dépasser cette température, et l'on abandonne de nouveau au refroidissement. Si cette dernière opération ne suffit pas, on renforce l'acide en y ajoutant un peu d'acide azotique de 1, 4, mais en veillant à ce que la densité du liquide résultant ne dépasse pas 1, 2. Au bout d'un certain temps on ajoute de l'eau afin de pouvoir filtrer plus aisément, et l'on opère d'après le § 116, de manière que le précipité séjourne le plus longtemps possible dans le verre à pied. — Quand tout l'acide a été enlevé par les lavages, on traite le précipité à l'eau ammoniacale (1/50) tant que celle-ci se colore en brun, puis à l'alcool, et enfin à l'éther. On dessèche le résidu et on le pèse. La perte de poids doit être attribuée, dans la majeure partie des cas, à la substance du mésophylle et quelquefois à des hydrates de carbone, isomères de la cellulose, mais moins facilement décomposables qu'elle (2).

Il reste enfin sur le filtre de la cellulose mélangée à une faible quantité de matières minérales (silice, sable). Il suffit de calciner, de prendre le poids du résidu et de doser la cellulose par différence (V. § 248).

## RÉSUMÉ

§ **117.** — En développant la marche générale de l'analyse ainsi que nous venons de le faire, nous avions l'intention de montrer comment, avec une prise d'essai de 30 à 50gr environ de matière, on pouvait s'assurer de la présence ou de l'absence de l'un ou l'autre de ses principes constitutifs les plus importants. Nous avions également en vue de faire comprendre qu'avec les quantités indiquées ci-dessus on arrivait à doser ces divers éléments. Mais notre objectif principal était de réunir, dans un même chapitre, les méthodes applicables à la fois à l'analyse qualitative et à l'analyse quantitative. Nous nous croyions d'ailleurs autorisé à le faire, d'abord, en raison de la nature de notre sujet et ensuite parce que les principes immédiats dont nous avions à nous occuper se rencontrent dans la majeure partie des végétaux.

(1) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 511, 1878.

(2) Stackmann et Koroll, *loc. cit.* — Schuppe, *loc. cit.* — Kœnig, *Landw. Vers. Stat.*, t. XVI, p. 415.

Nous avons déjà appelé l'attention sur les méthodes de recherches d'un certain nombre d'éléments constitutifs qu'on ne trouve que dans une seule espèce de plantes, ou dans quelques genres seulement du règne végétal. Sans avoir la prétention de les ériger en règles invariables ou en lois, nous laissons à l'expérimentateur le soin de les modifier à sa guise, suivant les nombreux cas particuliers qui se présentent à lui, sous les formes les plus diverses.

La science possède d'excellents procédés de dosage pour un grand nombre de substances plus ou moins actives, utilisées en médecine ou dans l'industrie; mais il reste à en indiquer de nouveaux pour une foule d'autres produits, non moins importants et non moins utiles : c'est cette lacune que nous nous proposons de combler dans la seconde partie de notre traité.

§ **119.** — Nous ferons remarquer que la plupart de nos méthodes de dosage sont loin d'égaler celles dont on se sert dans l'analyse minérale, par conséquent il n'est pas nécessaire de calculer les résultats obtenus, avec une approximation de la cinquième décimale par exemple; il suffit, le plus souvent, de se contenter du deuxième chiffre placé à la droite de la virgule. Cette observation ne s'adresse d'ailleurs qu'aux commençants ou à ceux qui ne connaissent pas l'importance des résultats fournis par la balance.

On nous objectera, sans doute, qu'une analyse aussi peu rigoureuse n'a aucune valeur scientifique. Mais nous répondrons à cela qu'il importe bien plus de trouver des résultats généraux, exprimant la composition approximative d'une plante, que de connaître celle de ses principes constitutifs, à un moment donné de l'année, et dans des conditions spéciales relatives au climat, à la nature du sol ou aux influences atmosphériques; les diverses analyses du seigle ergoté, pour ne citer qu'un seul exemple, viennent à l'appui de notre manière de voir.

S'agit-il de déterminer la composition exacte d'un échantillon pris dans des stations différentes, on n'aura, dans ce cas, le plus souvent, à ne s'occuper que du dosage de l'un des principes constitutifs les plus importants et de comparer entre eux les nombres obtenus.

D'ailleurs, dans la plupart des cas, il sera bon d'effectuer avec un seul et même échantillon des analyses d'après des méthodes variées et de prendre finalement la moyenne des résultats.

---

# MÉTHODES SPÉCIALES DE DOSAGE DE CERTAINS PRINCIPES CONSTITUTIFS DES PLANTES.

## COMPLÉMENTS RELATIFS AUX ESSAIS PRÉLIMINAIRES

### CORPS GRAS ET PRINCIPES CONSTITUTIFS — CHOLESTÉRINE, FILICINE, ETC., ETC.

§ **120.** — Il y a une vingtaine d'années, nous avions indiqué l'emploi de la benzine pour le *dosage des corps gras* (1). Plus tard nous avons reconnu que l'éther de pétrole était préférable, en raison de sa volatilité plus grande et de son moindre pouvoir dissolvant des matières résineuses (*voir* § 36). Hoffmann (2) s'est servi également de benzine dans le même but et lui a donné la préférence sur le sulfure de carbone et l'éther ordinaire. Münch (3) enfin, a fait connaître d'autres procédés d'extraction.

Quant aux appareils destinés à retirer les corps gras, il en existe un grand nombre : Storch (4), Wagner (5), Simon (6), Tollens (7), Schulze (8), Tschaplowitz (9), Medicus (10), Siewert (11), Hirschsohn (12), Keyser (13) et d'autres, en ont donné la description. Ils reposent tous sur l'extraction continue, à l'aide d'une proportion relativement faible de dissolvant.

(1) *Pharm. Zeitsch. f. Rupl.*, I, p. 44.
(2) *Zeitsch. f. anal. Chemie*, t. VI, p. 368, 1867.
(3) *N. Jahresb. f. Pharm.*, t. XXV, p. 8, 1866.
(4) *Zeitsch. f. an. Chem.*, t. VII, p. 68, 1868.
(5) *Id.* t. IX, p. 354, 1870.
(6) *Id.* t. XII, p. 179, 1873.
(7) *Id.* t. XIV, p. 82, 1875.
(8) *Id.* t. XVII, p. 174, 1878.
(9) *Id.* t. XVIII, p. 441, 1879.
(10) *Id.* t. XIX, p. 163, 1880.
(11) *Landw. Von. Stal.*, t. XXIII, p. 317, 1879.
(12) *Arch. f. Pharm.*, 3 R., t. VII, p. 486, 1877.
(13) *Farmaz. Tidskr*, 1880, n^os^ 9 et 19.

La figure 5 ci-contre représente l'appareil de Tollens. Il se compose d'un petit matras A taré, de 100$^{cc}$ environ de capacité, auquel fait suite un cylindre B étiré par le bas et communiquant à un réfrigérant.

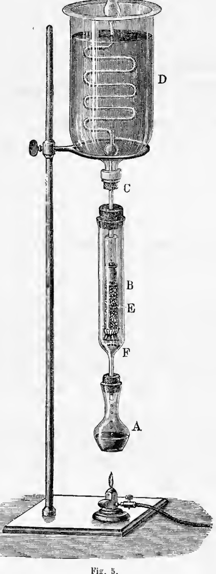



Fig. 5.

La matière à épuiser est contenue dans un tube E de 0$^m$,02 de diamètre, reposant sur une petite baguette de verre F, fermé par une rondelle de papier à filtrer, qui laisse écouler le produit dissout. On règle la flamme de façon à avoir constamment une couche de liquide de 0$^m$,01 à 0$^m$,02 au-dessus de la matière à analyser.

§ **121.** — Pour étudier la tendance du corps gras à la siccativité, on l'expose à l'air sous forme de couches mines et on le pèse de temps en temps pour savoir s'il augmente de poids. On opère comparativement avec de l'huile d'amandes douces et de lin, dans les mêmes conditions de température. Il est bien entendu que ces essais ne doivent porter que sur des corps gras entièrement privés d'essence de pétrole qui avait servi à l'extraction.

§ **122.** — Quand on veut s'assurer qu'une matière grasse contient de l'élaïne on y fait passer pendant un certain temps un courant de vapeurs nitreuses et on examine si elle se solidifie ou non. On peut également opérer de la manière suivante : verser de l'acide azotique dans un verre à pied, avec un peu de tournure de cuivre ou de mercure, puis quelques centimètres cubes de l'huile à analyser. Si la masse se solidifie et si, en même temps, au lieu de rester incolore, elle affecte une coloration particulière, on peut conclure à la présence de tel ou tel corps gras.

En employant 5$^{gr}$ d'acide azotique (D = 1,4) et 1$^{gr}$ de mercure, Massie (1),

(1) *Journ. de pharm. et chim.*, 1869, t. XII, p. 13

obtient, à l'aide de ce réactif, mis en présence de 10gr d'huile, des résultats qui permettent de fixer la nature d'un grand nombre de ces corps gras.

Une première série d'essais doit être faite avec l'acide et l'huile.

On agite les liquides avec une baguette de verre ordinaire pendant deux minutes, temps nécessaire pour la réussite de l'opération, parce que certaines huiles ne se colorent au contact de l'acide qu'à la fin de la deuxième minute.

On laisse ensuite le verre au repos pendant quelques instants pour faciliter la formation des deux couches.

1° La couche supérieure *huileuse* est sans coloration ou elle est colorée; dans ce cas elle peut être d'un *blanc verdâtre, abricot clair ou foncé, jaune* ou *jaune orange, rouge cerise ou rouge orange, jaune marron ou brun rougeâtre,* enfin *rosée*, mais toujours de la même couleur, dans la même espèce d'huile.

2° La couche inférieure *acide* est aussi plus ou moins colorée, ou elle est incolore. La coloration qui se produit est généralement moins marquée que celle que l'on observe dans l'huile, mais cependant toujours assez manifeste pour être appréciée; elle peut être d'une teinte *légèrement jaunâtre, verte d'abord, puis jaune safran, vert clair ou légèrement rosée.*

Quelquefois l'acide azotique peut ne plus produire la coloration d'une huile qu'il colorait, alors qu'elle était plus nouvelle, ou cette nuance se trouver modifiée; on retrouve alors les caractères de cette huile après l'addition du mercure. Le *réactif mercurique* ne manque jamais de fournir ses réactions, que l'huile soit vieille ou nouvelle.

Dans la deuxième série d'essais, on prend le mélange d'acide et d'huile dans les proportions indiquées ci-dessus avec 1gr de mercure.

Après dissolution du mercure dans l'acide, on agite avec une baguette l'huile, dans le réactif, trois ou quatre fois par minutes; on cesse d'agiter les deux liquides après ce temps, quand on ne veut produire que la coloration de la couche d'huile.

On continue, au contraire, de remuer régulièrement toutes les dix minutes, si l'on veut en obtenir la solidification.

Sous l'influence de la solution mercurique, l'huile se colore, si c'est une huile colorable, comme toutes les huiles de graines, et cette coloration est persistante; cependant, après trois ou quatre agitations, cette teinte peut à un moment diminuer d'intensité, mais *pour reparaître toujours après un temps déterminé.*

Quand on veut déterminer la nature d'une huile, on en pèse 10gr, avec 5gr d'acide azotique, on agite pendant deux minutes et l'on examine le mélange.

La couche d'huile *n'est pas colorée* ou *elle est colorée.*

1° *Si elle n'est pas colorée :*

On peut avoir affaire à de l'huile d'amandes douces.
— — d'amandes amères.
— — de noisettes.
— — de graines de soleil.

2° *Si elle est colorée :*

| | | On peut avoir affaire à : |
|---|---|---|
| *a.* Ton verdâtre.. | Blanc verdâtre très clair. . . . . . . . . | de l'huile d'olive vierge. |
| | Blanc verdâtre ou jaune verdâtre. . . . . | — d'olive ordinaire. |
| | Vert. . . . . . . . . . . . . . . . . . . | — d'olive de 3e extraction. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| *b.* Ton abricot. | Abricot clair. | — | d'arachide. |
| | Abricot rouge. | — | de pavot blanc. |
| | Abricot jaune. | — | de lard. |
| *c.* Ton jaunâtre. | Jaune orange clair. | — | de ricin. |
| | Jaune orange. | — | de sésame. |
| *d.* Ton rouge. | Rouge cerise. | — | d'amandes d'abricots. |
| | — | — | moutarde blanche. |
| | — | — | de noix. |
| | — | — | de cameline. |
| | — | — | de faîne. |
| | Rouge orange. | — | de navette. |
| | Id. | — | de lin. |
| | Rouge orange brun. | — | de colza. |
| *e.* Ton marron. | Marron clair. | — | de moutarde noire. |
| | Marron foncé. | — | de coton (brune). |
| | Marron châtain. | — | de coton (blanche). |
| | Brun foncé verdâtre. | — | de chènevis. |
| | Marron | — | de suif (acide oléique). |
| | Rouge marron kermès | — | de foie de morue brune. |
| *f.* Ton rose. | Rose foncé. | — | de pieds de bœuf. |
| | Rose clair. | — | de pieds de mouton. |

L'acide azotique est *coloré* ou *n'est pas coloré*. — A. La coloration est :

| | | |
|---|---|---|
| Quelquefois légèrement jaune sale | avec | l'huile d'olive ordinaire. |
| | — | d'olive de 3ᵉ extraction. |
| Vert d'abord, puis jaune safran. | — | de sésame. |
| Légèrement marron clair. | — | de coton (brune). |
| Légèrement rose ou vert clair | — | de chènevis. |
| Légèrement brun clair. | — | de suif (acide oléique) |
| Jaune clair. | — | de foie de morue brune. |

B. L'acide azotique reste *non coloré* avec toutes les autres huiles.

On ajoute alors 1ᵍʳ de mercure métallique dans le réactif. Après dissolution on agite avec une baguette de verre, trois ou quatre fois en 3 ou 4 minutes, on abandonne au repos et l'on marque la teinte.

| | | La coloration est | |
|---|---|---|---|
| | | Après 20 à 30 minutes. | Après 1 heure. |
| N° 1. | Avec l'huile d'amandes douces. | Blanc ou légèrement verdâtre. | Blanc. |
| | — d'amandes amères. | — | — |
| | — de noisettes. | — | — |
| | — de graines de soleil. | Jaune citron. | Jaune citron faible. |
| N° 2. | — d'olive vierge. | Blanc légèrement jaune paille | Blanc vert jaune paille. |
| | — d'olive ordinaire. | — | Id. |
| | — d'olive, 3ᵉ extraction. | Jaune paille foncé. | Blanc jaune sale. |
| N° 3. | — d'arachide. | Abricot clair. | Abricot clair. |
| | — de pavot blanc. | Abricot foncé rouge. | Abricot foncé rouge. |
| | — de lard. | Blanc sale. | Blanc légèrement jaune. |
| N° 4. | — de ricin. | Rose. | Jaune clair. |
| | — de sésame. | Jaune orange. | Jaune orange. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| N° 5. | Avec l'huile d'amandes d'abricots. | Rouge. | Rose. |
| | — de moutarde blanche. | Jaune orange vin. | Jaune rougeâtre. |
| | — de noix. | Rouge cerise clair. | — |
| | — de faîne. | Orange. | Jaune orange. |
| | — de navette. | Jaune rougeâtre. | Id. |
| | — de colza. | Légèrement rouge. | Jaune légèrement orangé. |
| | — de lin. | Rouge caramel, fait effervescence. | Rouge caramel granuleux. |
| N° 6. | — de moutarde noire. | Légèrement rougeâtre. | Jaune rougeâtre. |
| | — de coton (brune). | Rouge orange foncé. | Rouge légèrement orangé. |
| | — de coton (blanche). | Abricot clair. | Abricot clair rouge. |
| | — de chènevis. | Marron clair. | Jaune rougeâtre. |
| | — de suif (acide oléique). | Jaune rougeâtre. | — |
| | — de foie de morue brune. | Rouge brun, fait effervescence. | Rouge caramel. |
| N° 7. | — de pieds de bœuf. | Chamois clair. | Devient plus claire. |
| | — de pieds de mouton. | Se décolore. | Entièrement décoloré. |

En agitant la solution mercurique avec l'huile de 10 en 10 minutes, la solidification se fait ou ne se fait pas à la température de + 15° (1).

| | |
|---|---|
| L'huile d'amandes douces se solidifie après | 1h,15 |
| — d'amandes amères | 1 ,25 |
| — de noisette | 1 ,00 |
| — d'olive vierge | 1 ,00 |
| — d'olive ordinaire | 1 ,00 |
| — d'olive de 3e extraction | 0 ,55 |
| — d'arachide | 1 ,45 |
| — de ricin, ne se solidifie pas après | 8 ,00 |
| — de sésame, se solidifie après | 2 ,30 |
| — de moutarde blanche | 2 ,30 |
| — de noix, ne se solidifie pas. | |
| — de faîne, se solidifie après | 6 ,00 |
| — de navette | 3 ,00 |
| — de colza | 3 ,00 |
| — de lin, ne se solidifie pas. | |

§ **123.** — En mélangeant 50cc d'huile avec 10cc d'acide sulfurique concentré, Casselmann obtient des élévations de température comprises entre 48° et 34°.

| | |
|---|---|
| Avec l'huile de lin le thermomètre monte jusqu'à | 134° |
| — d'hélianthus | 92° |
| — de pavots | 92° |
| — d'olive | 48° |
| — d'amandes douces (2) | 59° |
| — de graines de pivoine | 68° |

§ **124.** — Casselmann a obtenu des colorations plus ou moins accentuées qui peuvent servir à caractériser les huiles, ou tout au moins à les différencier, en faisant réagir sur elles certains réactifs :

*[ (1) Poutet, de Marseille, avait employé ce même réactif depuis fort longtemps. Son procédé est décrit dans tous les traités de chimie ]*

(2) MM. Dragendorff et Stahre indiquent le nombre 48° au lieu de 59° observé par M. Casselmann.

| HUILE de | SULFURE de calcium. | ACIDE SULFURIQUE DE DENSITÉ | | | ACIDE SULFURIQUE | | ACIDE AZOTIQUE de densité | | ClSn ou acide phosphorique sirupeux. | NITRATE mercurique à chaud. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1,475 | 1,530 | 1,635 | concentré avec acide azotique D = 1,2. | D = 1,475 avec $K^2Cr^2O^7$. | 1,180 | 1,22 | | |
| Lin. | Émulsion jaune. | Vert sale. | Vert foncé sale. | Vert brun foncé. | Rouge brun. | Vert foncé. | Jaune. | Jaune. | Jaune sale, puis vert. | Vert foncé qui passe au brun rouge. |
| Graine de soleil. | Émulsion blanche. | Blanc. | Blanc sale. | Blanc jaunâtre, passe au brun. | Blanc jaune, passant au rougeâtre. | Vert, passe au jaune. | Blanc brunâtre. | Blanc brunâtre. | Blanc. | Jaune clair. |
| Pavot. | Émul. blanc jaunâtre. | Jaune, passe au brun. | Jaune, passe au brun | Jaune brun. | Brun. | Brun. | Jaune. | Jaune. | Verdâtre. | Vert, passe au brun. |
| Chènevis. | Id. | Vert foncé. | Vert foncé. | Vert foncé. | Brun noir. | Brun noir. | Jaune verdâtre. | Jaune verdâtre. | Jaune vert. | Id. |
| Olive. | Id. | Jaune, passe au brun. | Jaune vert sale. | Brun sale. | Orange. | Brun. | Jaunâtre. | Jaune pâle. | Jaune. | Jaune, passe à l'orange. |
| Amandes douces. | Émulsion blanche. | Blanc. | Blanc. | Blanc, passe au rouge brun. | Brun rouge. | Vert foncé. | Blanc. | Blanc. | Jaune pâle. | Jaune. |

*Bieber* (1) obtient les phénomènes des colorations avec de l'*acide azotique de densité* 1,4, ou avec un mélange, à parties égales, d'*acide azotique fumant* et d'*acide sulfurique*, en prenant cinq volumes d'huile pour un d'acide.

*[Heydenreich et Penot et plus tard Marchand (*Journ de pharm.*, 3e s. t. XXIV, p. 267) s'étaient déjà servi de ces mêmes réactifs.]*

| HUILES. | ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ et acide azotique fumant. | ACIDE AZOTIQUE FUMANT. |
|---|---|---|
| Amandes douces. | Blanc jaunâtre. | Jaune pâle. |
| Pêcher. | Rose pêcher, puis orangé foncé. | Rouge. |
| Sésame. | Jaune rosé, puis orangé foncé sale. | Jaune verdâtre, puis rosé. |
| Pavot ou noix. | Blanc. | Blanc. |

*L'eau oxygénée* peut servir également à différencier les huiles. Hauchecorne (2) emploie ce réactif, mais n'indique pas son degré de concentration; il se borne à dire qu'on doit agiter, 1 volume de sa solution avec 4 volumes d'huile. Dans ces conditions l'huile d'olive devient vert pomme; l'huile de pavot, couleur chair; l'huile de sésame rouge vif; l'huile d'arachide, gris jaunâtre.

* [Ce réactif permet également de reconnaître dans l'huile d'olive la présence d'autres huiles par l'apparition de nuances spéciales :

| PROPORTION p. 100 d'huiles étrangères. | COLORATION DES MÉLANGES D'HUILE D'OLIVE ET D'AUTRES HUILES en présence de l'eau oxygénée. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Œillette. | Arachide. | Sésame. | Faînes. |
| 10 | Gris sale avec reflet verdâtre. | Verdâtre laiteux. | Ambré, réactif coloré. | Grisâtre avec reflet jaune |
| 20 | Gris sale, avec reflet verdâtre. | Gris léger, reflet verdâtre. | Orangé. | Jaune roussâtre. |
| 30 | Gris sale franc. | Même gris, sans reflet verdâtre. | Orangé vif. | Même nuance plus vive. |
| 40 | Gris nuancé rose. | Gris sale, passant au jaunâtre. | Rouge. | Rousse. |
| 50 | Gris rosé franc. | Gris nuancé jaunâtre. | Rouge vif. | Rouge ocracé clair. |

Les colorations des huiles pures sont fixes et durables, ce qui permet de bien les préciser.

L'huile de sésame est la seule qui colore le réactif en rouge, à l'instant où il se dépose; cette propriété permet de la retrouver dans toutes les huiles.] *

(1) *Apoth. Zeit.*, 1877, n° 41, p. 161. — Hauchecorne, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1864, t. III, p. 512, sans indication de proportion. — Langlies, *id.*, 1870, t. IX, p. 534, prend 3 volumes d'huile et un volume d'acide composé de 1 partie d'acide azotique concentré D = 1,4 et 1/3 partie d'eau.

(2) *Zeit. f. anal. Chem.*, 1863, p. 442.

Les *huiles siccatives* se différencient des huiles non siccatives par l'emploi du même réactif (Cohné) (1). Les premières se décomposent avec mise en liberté d'acides gras; les secondes, au contraire, ne se dédoublent pas.

L'*acide chlorhydrique* concentré, renfermant 2 p. 100 de sucre de canne (1 vol. d'acide pour un volume d'huile), colore l'huile de sésame en rose, puis en rouge cerise, et n'agit pas sur l'huile d'olive (Basoletto) (2).

Avec l'acide azotique, additionné d'une petite quantité de sucre, on obtient après agitation avec l'huile de sésame, une coloration vert jaunâtre, tandis que l'huile elle-même prend une teinte brun cannelle. L'huile de coton devient jaune et l'acide se colore en rose. Les huiles d'amandes douces et de ricin ne se colorent pas.

D'après *Vidau* (3) l'acide chlorhydrique mélangé d'un peu de sucre fait naître une coloration orange avec l'huile de ricin; brun jaune avec l'huile de pavot; jaune intense avec l'huile d'arachide; jaune orange avec l'huile d'olive; brun foncé avec l'huile de colza; jaune orange avec l'huile d'amandes douces.

Le *chloride antimonique* peut être employé avec avantage d'après Zabludowski (4) et Walz (5), parce qu'il émulsionne les huiles et colore la masse de teintes spéciales.

L'huile d'olive fournit, sans élévation de température, une émulsion blanchâtre qui passe peu à peu au vert foncé. L'huile de coton, dans ces mêmes circonstances, devient brun chocolat.

Une *solution concentrée de chlorure de chaux* (1 vol. pour 8 vol. d'huile), donne, après agitation avec l'huile de pavot, un liniment qui se détruit de nouveau au bout d'un certain temps.

La *soude caustique*, en solution concentrée $D = 1,33$, chauffée à l'ébullition avec les huiles, produit des savons qui, au début, présentent des colorations particulières (6). La masse qui résulte de l'action sur l'huile de ricin est blanche; celle des huiles de sésame, de navet, de pavot, de noix, est jaunâtre; celles de l'huile de lin, jaune; celle de l'huile d'olive, brune; de l'huile de chènevis, brun jaunâtre.

Les huiles sulfurées sont généralement décomposées et fournissent du sulfure de sodium reconnaissable à l'aide du nitroprussiate de soude.

Le *spectroscope* peut fournir des indications précieuses pour la reconnaissance de certaines huiles (Gilmour) (7).

* [L'huile d'olive présente trois bandes d'absorption : la première plus foncée aux environs de la raie B et les deux autres à proximité de D et F, mais beaucoup moins noires que la première. Les rayons bleus, violets et rouges du spectre sont complètement absorbés. L'huile de lin est caractérisée par les mêmes bandes, mais elles sont beaucoup plus prononcées. L'huile de sésame ne présente que la première extrêmement affaiblie.

(1) *Ann. der Pharm.*, 1862.
(2) *Bullet. della Soc. Adriat.*, 1875, p. 178.
(3) *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 1875, t. XXII, p. 30. — *Jahrb. f. Pharm.*, 1875, p. 288.
(4) *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1863, p. 233.
(5) *Amer. Journ. of Pharm.*, 1874, p. 25.
(6) *Hager Untersuchungen Leipzig*, 1874, t. II, p. 510.
(7) *Jahrb. f. Pharm.*, 1877, p. 362.

Dans l'huile de navette, on en remarque deux : l'une en B, l'autre près de F, mais la première est beaucoup plus accentuée que la seconde.

Les huiles de ricin, d'amandes douces et de foie de morue n'en ont pas] *.

Le *polarimètre*, dont l'emploi a été proposé pour la première fois par Buignet (1), n'est pas moins utile. Enfin l'*attraction moléculaire* de l'eau pour les huiles produit certains phénomènes (*figures de cohésion*) qui ne sont pas entièrement sans valeur (Kate Crapf (2) et Uloffat) (3).

§ **125.** — On reconnaît que les huiles grasses renferment des *acides gras libres* en les agitant avec de la rosaniline pulvérisée. Il se produit dans ce cas une coloration rouge (Jacobson) (4).

On peut employer dans le même but du carbonate de soude qui, après agitation avec les huiles, ne fournit d'émulsion qu'autant qu'elles renferment des acides libres (Rümpler).

*Geissler* parvient à doser les acides libres en dissolvant les huiles impures dans trois volumes d'éther environ, y ajoutant une solution alcoolique de phtaléine du phénol, et déterminant la quantité d'acide au moyen d'une solution alcoolique titrée de potasse.

§ **126.** — *Recherche et dosage de la cholestérine.* — *Hoppe-Seyler* (5) épuise la plante par de l'éther, soumet les liquides à la distillation et reprend l'extrait par une solution alcoolique bouillante de potasse. Il évapore de nouveau, traite le résidu par de l'eau et agite à plusieurs reprises avec de l'éther. Si le produit de l'évaporation n'est pas constitué par de la cholestérine pure, on répète à plusieurs reprises le traitement précité. Si l'on a employé dans cette opération une quantité suffisante de potasse caustique, la solution éthérée ne contient plus de corps gras.

*Schulze* (6) fait remarquer, à propos de cette méthode opératoire, que la présence d'une cire végétale — susceptible de se dédoubler en alcools (v. § 14) sous l'influence de la potasse — peut occasionner des causes d'erreurs, parce que la solubilité de la cholestérine varie en présence de l'alcool. L'auteur propose de chauffer dans ce cas la matière impure avec de l'acide benzoïque, dans des tubes fermés, afin d'obtenir le benzoate de cholestérine, presque insoluble dans l'alcool bouillant et débarrassé de cette façon des impuretés. On peut faire cristalliser ce sel dans l'éther bouillant et le décomposer de nouveau sous l'influence de la potasse alcoolique.

La cholestérine est soluble en partie dans l'éther de pétrole et peut, par conséquent, se trouver dans le premier extrait effectué à l'aide de ce véhicule.

Mais comme elle n'y existe qu'en très faible proportion — puisque *Beneke* n'en a obtenu que $1^{gr},5$ en épuisant $3^{k},500$ de substance — ce n'est qu'en opérant sur de grandes quantités de matière qu'on parvient à l'isoler.

(1) *Journ. de Chim. et Pharm.*, 1862, p. 252.
(2) *Jahr. f. Pharm.*, 1874, p. 291.
(3) *Chem. News*, t. XVIII, n° 473.
(4) *Zeit. f. anal. Chem.*, 1878, p. 387.
(5) *Med. chem. Unters.* I, p. 143. — *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. V, p. 422, 1866.
(6) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XVII, p. 173, 1878.

Elle est insoluble dans l'eau. Elle cristallise de sa solution alcoolique sous forme d'aiguilles soyeuses ou de tables. Elle fond à 137° et dévie en solution alcoolique la lumière polarisée vers la gauche $\alpha$ (D) = 36,61. Elle se colore d'une manière variable au contact de mélanges à proportions variables d'acide sulfurique et d'eau. La liqueur devient rouge quand on fait usage de 1 volume d'acide et de 1 volume d'eau; elle prend une teinte bleue quand la proportion est de 4 : 1, et violette, dans le cas où elle est de 3 : 1.

Quand on ajoute de la cholestérine à un mélange de 3 p. d'acide chlorhydrique concentré et 1 p. de chlorure ferrique et qu'on évapore la solution, on obtient une liqueur rouge violacée qui passe au violet bleu. Avec l'acide sulfurique concentré et le chlorure ferrique, on obtient après évaporation, une coloration rouge carmin qui passe au violet et qui, sous l'influence de l'ammoniaque, redevient rouge vif.

En mélangeant la cholestérine à de l'acide sulfurique concentré, sans addition de chlorure ferrique, et en triturant le tout pendant quelques instants, après addition de chloroforme, on obtient un liquide rouge.

La *phytostérine* se rapproche de la cholestérine au point de vue de ses propriétés : c'est probablement un composé homologue. Hesse (1) l'a extraite pour la première fois de la fève de Calabar. Les divers véhicules agissent sur elle à peu près de la même manière que sur la cholestérine. Son pouvoir rotatoire ne diffère pas beaucoup du précédent — 34,2 au lieu de — 36°,61. Elle fond à 133°.

La *filicine* appartient également à la catégorie des principes constitutifs des plantes, solubles dans l'éther de pétrole. Soumise à l'évaporation spontanée, ses solutions l'abandonnent sous forme d'aiguilles cristallines, mais elles en retiennent néanmoins une forte proportion, qui reste mélangée à la matière grasse. M. Kruse (2) a essayé de la séparer des substances qui se trouvent mélangées avec elle, en employant soit de l'acétone, de l'éther acétique, de l'éther ordinaire, du sulfure de carbone et d'autres dissolvants; mais ses expériences jusqu'à présent n'ont fourni aucun résultat concluant.

Les traitements au carbonate de soude et même à la soude caustique, en solution alcoolique, en vue de saponifier les corps gras et de décomposer ultérieurement le savon par de l'acide chlorhydrique, n'ont pas eu plus de succès.

La *kosine* (3), principe constitutif des fleurs de Kamala, se dissout également dans l'éther de pétrole à chaud, et se trouve, par conséquent, dans l'extrait en question. Cette substance se dissout assez facilement dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, mais très peu dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable. Le chlorure ferrique, en solution alcoolique, la colore en rouge. Sa solution dans les alcalis caustiques, passe également au rouge. Les alcalis caustiques en fusion la dédoublent et fournissent entre autres de l'acide butyrique. La filicine se comporte de même.

L'*euphorbone* (4) jouit à peu près des mêmes propriétés. Elle est très soluble

(1) *Ann. d. Chemie u. Pharm.*, 1878, p, 175. — *Id.*, 1881, p. 229. — *Id.*, t. CCXI, p. 283. — Schulze et Barbieri, *Ber. d. d. chem. Gesell.*, 1882, p. 953.

(2) *Arch. f. Pharm.*, 3e série, t. VI, p. 24, 1876. — *Annal. f. Chem. u. Pharm.*, t. LIV, p. 119, 1851. — *Chem. Centralb.*, 1867, p. 469.

(3) Fluckiger et Buri, *Arch. f. Pharm.*, 3e série, 1874, t. V, p. 193.

(4) Hesse, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLXXX, p. 352; t. CLXXXII, p. 163; t, CXCII,

dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acétone et l'acide acétique cristallisable, mais peu soluble dans les alcalis en présence de l'eau. L'acide sulfurique concentré la dissout en la colorant en brun; ce liquide traité par une goutte d'acide azotique, ou mélangé d'une trace d'azotate de potasse, se colore en violet. Elle fond à 113°-114°. Elle est isomère avec la *lactucone* ou *lactucérine* des Lactucées, de l'*échicérine* de l'écorce de Dita, et très probablement aussi de la *cynanchocérine* du Cynanchum vincetoxicum et acutum.

L'*hélénine* est très soluble dans l'éther de pétrole, l'alcool et l'éther; elle est peu soluble dans l'eau, même en présence d'un peu d'alcali. Elle fond à 110° et cristallise sous forme d'aiguilles incolores. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge. L'acide chlorhydrique gazeux la colore également en rouge (1).

La *coumarine* possède une odeur caractéristique de mélilot. Elle se présente sous forme de cristaux aiguillés dérivant du prisme orthorhombique. Elle est difficilement soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude, dans l'éther et dans l'alcool. La potasse en fusion la transforme en salicylate (v. § 26). *L'acide mélilotique* de Zwenger (2) s'en rapproche beaucoup au point de vue de sa composition.

Le *styrol* est reconnaissable également à son odeur aromatique: c'est un liquide incolore qui se transforme en métastyrol cristallisé, quand on le chauffe dans des tubes fermés. Il est à peu près insoluble dans l'eau, mais très soluble, au contraire, dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. L'acide chromique et l'oxyde fournit entre autres produits de l'acide benzoïque (v. § 26).

Nous renvoyons le lecteur aux mémoires originaires de Scharling et Stenhouse (3) pour l'étude de la *myroxocarpine*; de Landerer et Flückiger (4) pour celle de la *diosmine*; de Brandes (5) pour celle de la *kœmpféride*; de Schmidt (6) pour l'*asarone*; de Brimner (7) pour l'*angélicine*, très probablement identique à l'*hydrocarotine*; de Husemann (8) pour la *carotine*, substance rouge cristallisable, soluble dans la benzine et le sulfure de carbone, qui se colore en pourpre

p. 198. — Alberti et Dragendorff, *Pharm. Zeitsch. f. Rupl.*, 1863, p. 215. — Fluckiger, *Neues Jahrb. f. Pharm.*, 1868, p. 135.

(1) *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 1873, p. 1506.

(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, suppl. V, p. 100, 1867.

(3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXXVII, p. 306; t. XCVII, p. 69.

(4) *Repert. f. Pharm.*, t. LXXXIV, p. 62. — *Id.*, t. XXIII (N. S.), p. 102, 1874.

(5) *Arch. f. Pharm.*, t. XIX, p. 52, 1828. — *Ber. d. d. Ch. Gesell.*, 1881, p. 2385.

D'après Jahn, la kœmpferide de Brandes est associée à deux autres substances : la galangine et l'alipine. — La *kœmpferide* constitue des aiguilles d'un jaune de soufre, fusibles à 221°-222°, presque insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans le chloroforme, la benzine et l'alcool à froid; très soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther et dans l'acide acétique cristallisable. Ses solutions aqueuses réduisent le nitrate d'argent et les sels de cuivre — La *galangine* se présente sous forme de cristaux tabulaires jaunes, fusibles à 214°-215°, très solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, mais peu solubles dans la benzine et le chloroforme. — L'*alipine* cristallise difficilement. Elle fond à 172°-174°. Elle se comporte, à l'égard des dissolvants, à peu près de la même manière que la kœmpferide.]

(6) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LIII, p. 156, 1845.

(7) *N. Repert. f. Pharm.*, t. XXIV, p. 665, 1874.

(8) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXVII, p. 200, 1861.

sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et en bleu au contact de l'acide sulfureux; de Tresh (1) pour la *capsicine* et la *capsaïcine* et de Flückiger (2) pour l'*amyrine* et la *bryoïdine*. N'oublions pas, dans cette longue nomenclature, de citer enfin l'*anémonol*, susceptible d'être entraîné par la vapeur d'eau et de se transformer dans le liquide aqueux distillé en *anémonine*, principe cristallisable insoluble dans l'éther de pétrole. L'éther et le chloroforme l'enlèvent à ses solutions aqueuses après agitation. Elle jouit de propriétés rubéfiantes très prononcées (3).

[L'anémonine et l'anémonol peuvent être obtenus par agitation, de leurs solutions aqueuses, au moyen de la benzine. En chauffant l'anémonine avec une solution alcoolique de potasse caustique, et exposant à l'air pendant un certain temps, on obtient une coloration rouge violacée, réaction analogue à celle du cardol (v. § 155).]

§ **127.** — L'extrait à l'éther de pétrole ne contient que des traces de *caoutchouc*, qui reste insoluble, après traitement ultérieur du résidu au moyen de l'alcool bouillant. Lorsqu'une plante est très riche en principes analogues au caoutchouc, on peut les déceler, et au besoin les doser, en opérant de la manière suivante : faire l'extraction à l'aide de l'éther de pétrole, laisser évaporer le dissolvant, reprendre le résidu par 100 p. de sulfure de carbone rectifié et 6 à 8 p. d'alcool absolu ou de chloroforme; ajouter à la solution une forte quantité d'alcool, afin de précipiter la totalité du caoutchouc, sans entraîner les résines qui pourraient avoir été dissoutes par le premier dissolvant (v. § 46).

§ **128.** — Pour le dosage de la *glycérine* (§ 13), nous renvoyons aux mémoires de *Reichardt*, *Neubauer* et *Borgmann* (4). Comme l'alcool ordinaire enlève, par exemple, à l'extrait du vin, indépendamment de la glycérine, une certaine quantité de principes solubles dont la présence nuirait au dosage que l'on se propose de faire, les auteurs évaporent l'extrait alcoolique qui contient la glycérine, le reprennent par 10$^{cc}$ d'alcool absolu et ajoutent au liquide 3 volumes d'éther, afin de précipiter les matières étrangères. En évaporant la solution éthéro-alcoolique, on obtient le poids de la glycérine. Il importe d'évaporer la liqueur glycérinique aussi rapidement que possible et de dessécher finalement dans le vide, Pasteur (5), Griessmeyer, Clausnitzer et Borgmann (6).

§ **129.** — L'*alcool cétylique* (§ 14) fond à 48°-49° et se dissout à la température de 54° dans de l'alcool à 0,812 en toutes proportions.

L'*alcool cérotique* fond entre 79 et 81°; l'*alcool mélissique* à 85°.

(1) *Pharm. Journ. a. Trans.*, t. VI, p 941; t, VII, p. 473.

(2) *N. Repert. f. Pharm.*, 1875, p. 220.

(3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. XXXVIII, p. 278. — *Chem. Central.*, 1850, p. 618. — *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXXV, p. 209.

(4) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XVIII, p. 442, 1878.

(5) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LVIII, p. 330, 1864.

(6) *Ber. d. d. ch. Gesell.*, 1878, p. 292. — *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1881, t. XX, p. 58. — *Id.*, 1882, p. 239.

Ce dernier est à peine soluble, à froid, dans l'alcool, la benzine, l'éther de pétrole et le chloroforme; mais il s'y dissout au contraire facilement à chaud.

Voir les travaux de Kœnig et Kiesow (1) à propos d'une espèce de paraffine ou de *cérolène* $C^{20} H^{42}$, extraite du foin.

La substance connue généralement sous le nom de *cire végétale* provient de plantes très variables, Hirschsohn (2).

Le *myrica quercifolia* fournit un produit soluble dans 10 p. de chloroforme bouillant, entièrement limpide à froid, soluble également dans l'éther. L'alcool à 95° en dissout 16,16 p. 100 de son poids, à la température ordinaire; l'éther de pétrole en enlève 56,62 p. 100. Le chlorure ferrique dissout dans l'alcool, dans la proportion de 1:10, fait naître, dans sa solution alcoolique, un précipité qui ne disparaît pas à la chaleur.

Avec une autre variété de *myrica*, on obtient une cire différente de la précédente par quelques-unes de ses propriétés : l'alcool n'en dissout que 19,88 p. 100, l'éther de pétrole 68,70 p. 100 et le chlorure ferrique y fait naître un précipité noir.

La cire du *myrica cerifera* ne se dissout dans l'alcool que dans la proportion de 7,16 p. 100 et dans l'éther de pétrole de 41,62 p. 100. La solution alcoolique précipite en brun par le chlorure ferrique.

Le *rhus succedanea* contient une cire (*cire du Japon*) qui se comporte à l'égard du chloroforme comme celle du myrica quercifolia, mais qui ne se dissout que très imparfaitement dans l'éther. L'alcool en dissout 14 p. 100; l'éther de pétrole 69,80 p. 100. Elle est saponifiable par 10 p. d'une solution alcoolique de potasse dans la proportion de 1:10. Le savon ainsi obtenu est entièrement soluble dans 100 p. d'eau.

La cire produite par l'*aleurites laccifera* est soluble dans le chloroforme à chaud, mais précipitable de nouveau à froid. La solution alcoolique traitée par une solution alcoolique, saturée d'acétate neutre de plomb, se trouble au bout d'un certain temps. La partie de la cire, non soluble dans l'alcool bouillant, se laisse réduire en poudre impalpable sous le pilon.

La cire *de Carnauba* se dissout comme la précédente, dans le chloroforme et dans l'alcool, mais l'acétate de plomb ne la précipite pas. Elle est en partie soluble dans l'éther, sa solution éthérée précipite par l'alcool. L'alcool à froid en dissout 3,25 p. 100; l'éther de pétrole, 5,04 p. 100.

La *cire de Bahia* se comporte à peu près de même. L'alcool en dissout 9,70 p. 100; l'éther de pétrole, 3,32 p. 100. Ses solutions éthérées ne se troublent pas après addition d'alcool.

Voir les travaux de Avequin (3), Dumas (4) et Lewy (5) pour l'extraction de la *cérosine* de la canne à sucre.

Les cires végétales peuvent se caractériser *microchimiquement* au moyen de

(1) *Ber. d. d. Chem. Gesell*, 1874, t. VI, p. 500. — *Arch. f. Pharm.*, 1872, t. CCI, p. 193.
(2) *Pharm. Journ. a Trans.*, 3e série, t. X, 1880, p. 799.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXV, p. 218.
(4) *Ann. de Chim. et de Phys.*, p. 238. — *Ann. de Chem. u. Pharm.*, 1841, p. 170
(5) *Ann. de Chim. et de Phys.*; N. S., t. XIII, p. 451.

leur insolubilité dans l'eau, et de leur solubilité dans l'éther. Elles constituent des masses plus ou moins volumineuses à la surface des cellules (voir § 145).

**§ 130.** — Pour doser l'*acide oléique* contenu dans les corps gras, on saponifie environ 10gr de matière par de la potasse caustique et l'on décompose le savon par de l'acide sulfurique. On lave à l'eau, on ajoute un excès de carbonate de soude; on dessèche le tout et l'on épuise le résidu par de l'alcool bouillant. On filtre les liqueurs, on y verse de l'acétate de plomb en excès et l'on recueille le précipité obtenu. Après dessiccation, on reprend le résidu par l'éther qui dissout l'oléate de plomb. On évapore la solution et l'on calcule la quantité d'acide oléique contenu dans la combinaison (Oudemans) (1).

Il est difficile de doser de cette façon l'*acide linoléique*, puisque ce dernier, à l'état libre, s'oxyde plus facilement même qu'à l'état de combinaison. Pour tourner la difficulté, Mulder (2) saponifie le mélange du corps gras et décompose ensuite le savon comme ci-dessus, par un acide. En reprenant le mélange des acides libres, soit les acides linoléique, oléique, palmitique et myristique par de l'alcool, il fait cristalliser les deux derniers et transforme les deux autres, non cristallisables, en sels de plomb. En traitant la combinaison plombique par de l'éther à plusieurs reprises, il finit par enlever tout l'oléate de plomb, tandis que le linoléate s'oxyde pendant l'opération et devient insoluble : c'est donc sur cette propriété que l'auteur base son procédé de séparation des deux acides gras liquides.

L'*acide laurique* peut se reconnaître dans le produit de la distillation du liquide aqueux qui renferme les acides gras libres. Les acides myristique et oléique ne passent pas dans le récipient dans ce cas (§ 15). Cependant, en opérant dans le vide, on trouve l'acide myristique et d'autres acides de la série grasse parmi les produits distillés.

Les *acides oléique* et *stéarique* peuvent être séparés au moyen d'une solution alcoolique d'acide acétique cristallisable, dans la proportion de 3 p. d'alcool à 95° pour 1 p. d'acide.

Lorsqu'à 3cc d'une solution d'un mélange d'acides oléique et stéarique dans l'alcool, on ajoute 2cc,2 d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide acétique cristallisable, le dernier acide gras se précipite en totalité; l'acide oléique par contre reste en solution et peut être isolé plus tard quand la proportion des deux liquides est dans le rapport de 3cc à 2cc,3 (voir § 16 et 131) (David) (3).

**§ 131.** — *Séparation des acides gras et des résines.* — Nous indiquons sous forme de tableau le résumé des travaux de Jean (4) et de Barfœd (5) qui se sont principalement occupés de cette question.

(1) *Journ. f. prak. Chem.*, t XCIX, 1877, p. 407.
(2) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. II, 1866, p. 452. — *Jahresb. f. Pharm.*, 1857, p. 155.
(3) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XVIII, p. 622, 1879.
(4) *Polyt. Journ.*, t. CCVII, p. 1873.
(5) *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, 1875, p. 20. — *Chem. News*, 1866, p. 185.

A. *Première méthode.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide stéarique . . .<br>Acide palmitique. . .<br>Acide abiétique (résine de conifères). | Traiter le mélange par 10 p. d'alcool à 70° à froid. | Partie insoluble. On traite par l'alcool bouillant à 70°. Les deux acides se dissolvent et se précipitent de nouveau à froid après 24 heures. | *A. stéarique.*<br>*A. palmitique.* |
| | | Partie soluble. On ajoute de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et la résine se précipite. | *A. abiétique.* |

B. *Deuxième méthode.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide stéarique . . .<br>Acide palmitique. . .<br>Acide abiétique . . . | Traiter le mélange par 7 vol. d'alcool à 30°, 1 vol. de carbonate de soude 1 : 3. Faire bouillir. Tout se dissout. Après refroidissement il y a : | Partie insoluble. Les deux savons gras sont reprécipités. On les redissout dans l'eau et on les décompose par l'acide chlorhydrique. | *A. stéarique.*<br>*A. palmitique* |
| | | Partie soluble. On ajoute ClH pour précipiter la résine que l'on peut redissoudre dans l'éther. | *A. abiétique.* |

C. *Troisième méthode.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide stéarique . . .<br>Acide palmitique. . .<br>Acide abiétique . . . | Dissoudre dans l'alcool bouillant à 80°. Verser dans la liqueur une solution de : chlorure de calcium, 1 p , alcool à 80° 15, p. Après refroidissement il y a : | Partie insoluble. Les savons calcaires des deux autres acides. On les séparera comme il a été dit plus haut. | *A. stéarique.*<br>*A. palmitique.* |
| | | Partie soluble. Savon de résine. On précipite l'acide par ClH. | *A. abiétique.* |

D. *Quatrième méthode.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acide stéarique . . .<br>Acide palmitique. . .<br>Acide abiétique . . . | Dissoudre dans la soude caustique pour les transformer en savon. Réduire à siccité et pulvériser. Reprendre par un mélange de 1 vol. d'alcool à 98° et 5 vol. d'éther. Il y a : | Partie insoluble. Le mélange des deux autres savons qu'on pourra séparer comme ci-dessus. | *A. stéarique.*<br>*A. palmitique.* |
| | | Partie soluble. Le savon de résine. | *A. abiétique.* |

Dans le cas où le mélange contiendrait de l'acide oléique, les méthodes A et B ne fournissent plus de résultats exacts, puisque ce dernier se comporte comme la résine et reste avec elle dans les diverses solutions : c'est pour ce motif que ces mêmes méthodes sont applicables au cas où l'acide abiétique serait remplacé dans les mélanges précédemment cités, par de l'acide oléique.

Si le mélange ne renferme qu'une faible proportion d'acide oléique, on peut néanmoins opérer la séparation d'après la troisième méthode. Dans ce cas, l'oléate de chaux reste en solution en même temps que la résinate, et l'acide chlorhydrique, ajouté à la liqueur, en vue de mettre en liberté l'acide abiétique, décompose également l'oléate. Mais l'acide abiétique se dépose sous forme de

matière résineuse, tandis que l'acide oléique reste dans la solution aqueuse et peut lui être enlevé ultérieurement au moyen de l'éther.

Pour séparer l'acide oléique d'avec les trois autres acides, il est préférable d'opérer suivant D, en ayant soin toutefois de bien dessécher la masse avant de l'épuiser par le mélange d'éther et d'alcool.

1 p. d'oléate de soude exige pour se dissoudre 935 p. du mélange éthéro-alcoolique, tandis que 1 p. de résinate n'en exige que 7,9.

[Gladding (1) a étudié comparativement la solubilité des sels d'argent formés par les acides gras et les résines acides. L'auteur commence par saponifier 0gr,5 du mélange de résines et d'acides gras, dissout dans 20cc d'alcool à 95°, par de la potasse caustique à chaud, jusqu'à légère réaction alcaline à la phtaléine du phénol. Il traite le savon par de l'éther, verse la solution éthérée dans une éprouvette graduée et complète le volume par de l'éther pur jusqu'à 100cc. Il ajoute ensuite 1gr de nitrate d'argent en poudre et agite le mélange pendant 10 à 15 minutes. Après formation du précipité et clarification du liquide, il en prélève un volume déterminé, soit 50 à 70cc, qu'il met dans une autre éprouvette de même grandeur que la première. Il traite de nouveau par du nitrate d'argent comme précédemment et filtre après avoir abandonné la liqueur pendant un certain temps. Enfin, il verse de l'acide chlorhydrique additionné du double de son volume d'eau dans 20cc de la solution éthérée, agite le mélange, laisse déposer le précipité de chlorure d'argent et évapore la solution éthérée. Il obtient de cette façon, comme résidu, la résine acide, soluble dans l'éther et mélangée tout au plus de quelques traces d'acide oléique (soit 0,00235 d'acide pour 10cc de liquide éthéré).

Les acides gras fixes, au contraire, se sont combinés au nitrate d'argent et constituent le précipité insoluble dans l'éther.]

## CHLOROPHYLLE ET COMPOSÉS ANALOGUES

**§ 132.** — En nous occupant de l'étude sommaire de la chlorophylle, nous avons dit (§ 20) que cette substance constituait un corps homogène dont la composition chimique n'était pas encore parfaitement établie. Quant aux grains chlorophyllins tels que le microscope nous les révèle, ils sont de nature complexe, puisqu'on y constate la présence de matières albuminoïdes, amylacées et autres.

M. Frémy (2), le premier, et d'autres chimistes, après lui, ont démontré que la matière colorante verte des plantes pouvait être transformée sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en présence de l'éther ou de la benzine, en deux composés dont l'un, de couleur bleue, la cyanophylle ou phyllocyanine, soluble dans l'acide

(1) *Chem. news.*, 1882, p. 159.

(2) *Comptes rendus*, t. L, 1860, p. 405; t. LXI, 1865, p. 188. — *Journ. f. pr. Chem.*, t. LXXXVII, p. 319, 1862. — Kromayer et Ludwig, *Arch. f. Pharm.*, t. CLVI, p. 164, 1861. — *Arch. f. Pharm.*, t. CXCII, p. 163, 1870. — Kraus, *Chem. Central.*, 1874, p. 353. — Filhol, *Comptes rendus*, 1874. — Hartsen, *Ann. der Phys.*, 1874, t. CXLVI, p. 158 — *Neue chem. Untersuch. Nordhausen*, 1875. — *Arch. f. Pharm.*, 3e série, t. VII, p. 136, 1875.

et l'autre, la xanthophylle ou phylloxanthine, soluble dans l'éther avec coloration jaune. Suivant l'opinion de notre savant professeur du Muséum, ces deux substances préexistent dans la chlorophylle; mais d'après Pringsheim (1) et autres, elles ne constituent que le résultat d'un dédoublement sous l'influence des réactifs employés. Doit-on envisager la chlorophylle, la phylloxanthine et la phyllocyanine comme des principes chimiques parfaitement définis, ou plutôt, ainsi que l'admet Sorby (2), comme des types de combinaisons ? D'un autre côté, faut-il admettre que les matières colorantes vertes, produites par Filhol et Sachsse au moyen de réactions chimiques particulières, mais différant très peu de la chlorophylle au point de vue spectroscopique, se trouvent également à l'état naturel dans les végétaux? Quelles relations enfin y a-t-il entre la chlorophylle pure ou chlorophyllane et la phyllocyanine, entre la phylloxanthine et la chrysophylle cristallisée de Hartsen, ou l'hypochlorine de Pringsheim? Il est difficile, dans l'état actuel de la science, de répondre sans ambiguïté et d'une manière précise à ces diverses questions.

Nous nous bornerons, pour le moment, à dire que l'extraction de la chlorophylle peut être effectuée, en partie du moins, par un traitement préalable de la plante au moyen de l'eau, suivi d'un épuisement complet à l'alcool bouillant. La matière reste néanmoins imprégnée d'une petite quantité du principe colorant que l'on peut enlever ultérieurement au moyen de la benzine (3). La solution alcoolique verte dont il vient d'être question, soumise à l'action de l'acide chlorhydrique et de la benzine, fournit, après agitation du mélange,une couche supérieure jaune, de phylloxanthine, et une autre plus dense, d'un bleu vert, renfermant la phyllocyanine. Malheureusement ces produits ne sont pas purs, puisqu'ils renferment une certaine quantité de corps gras et autres entraînés par l'alcool.

**§ 133.** — Le dosage de la chlorophylle, quoique entouré de difficultés sérieuses, nous semble cependant réalisable, d'après les données de Sachsse (1) : La matière colorante verte, en dissolution dans la benzine et au contact du sodium, fournit une masse pâteuse qui se sépare entièrement de la matière jaune. Quoique cette substance verte ne constitue pas de la chlorophylle, absolument identique à celle qui existe dans la plante intacte, il n'en est pas moins vrai qu'elle s'en rapproche très sensiblement par la plupart de ses propriétés, en tenant compte, bien entendu, de la présence du sodium incorporé durant l'expérience. Elle est soluble dans l'eau et entièrement précipitable par le sulfate de cuivre. Ce précipité est souillé d'un peu de carbonate; mis en suspension dans l'alcool et

(1) *Chem. Central.*, 1880, p. 316.

(2) *Proced. of the roy. Soc.*, t. XXI, p. 441, 1873.

(3) La chlorophylle se trouve très probablement dans la plante à divers états : soit fixée mécaniquement par le protoplasma, comme par de l'alumine hydratée, par exemple, soit combinée chimiquement à des bases, puisqu'elle peut être envisagée comme un acide faible et qu'on peut arriver à préparer avec elle, artificiellement, des combinaisons avec la potasse et la soude (Frémy); soit, enfin, sous forme d'un composé soluble dans l'eau, d'un chromogène qui ne se transforme en chlorophylle que sous l'influence de réactifs appropriés.

(1) *Chem. Centralbl.*, 1880, p. 741.

décomposé par l'hydrogène sulfuré, il fournit un liquide vert qui, après distillation de l'alcool, peut servir au dosage.

[Sachsse a reconnu plus tard que les solutions alcooliques éthérées ou benziniques de la chlorophylle étaient entièrement décolorées par le charbon, mais qu'on pouvait de nouveau en retirer la matière verte, en partie au moyen de chloroforme et d'une façon complète au moyen de l'aniline, du phénol et de l'essence de cumin.

En agitant les solutions benziniques de chlorophylle avec de l'acide phosphotungstique en poudre, la matière colorante est entièrement enlevée à son dissolvant, mais ne peut plus être régénérée.]

**§ 134.** — L'herbe commune de nos prairies, épuisée d'abord par l'éther pour lui enlever les matières cireuses, puis traitée par l'alcool bouillant, contient une substance peu soluble dans l'alcool, constituée par des tables quadrangulaires aplaties, d'un vert pâle par réflexion et rouge par transparence (Hoppe-Seyler) (1). Ce principe colorant est probablement identique avec l'*érytrophylle* de Bougarel (2).

* [Cet auteur, après avoir traité des feuilles de pêcher par de l'éther et séparé ce véhicule chargé de chlorophylle, ainsi que l'eau de végétation qu'il avait chassée par endosmose, versa de l'alcool sur les feuilles encore imprégnées d'éther. Au bout de deux jours, il aperçut sur les parois du bocal et sur les feuilles des lamelles brillantes offrant le reflet verdâtre de la fuchsine ou des élytres de cantharides. Dans l'alcool décanté, on voyait nager une certaine quantité de ces paillettes. Vues au microscope, elles paraissaient cristallisées en tablettes ou en prismes aplatis présentant la forme commune des cristaux d'acide urique. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, presque insolubles dans la potasse, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'alcool et l'éther.

Ils sont très solubles dans le chloroforme et la benzine qui se colorent en jaune rouge et dans le sulfure de carbone qui prend une coloration rose. Les feuilles de sycomore, traitées de la même façon, contiennent également une matière colorante dont la solution benzinique a laissé déposer des cristaux rhombiques identiques à ceux qui proviennent des feuilles de pêcher, dichroïques comme eux, solubles ou insolubles dans les mêmes véhicules.] *

Hoppe-Seyler a extrait de l'herbe des prairies un autre principe colorant, la *chlorophyllane*, soluble dans l'alcool bouillant, soluble aussi dans l'éther et le chloroforme, susceptible de cristalliser sous forme d'aiguilles, après évaporation de ses dissolvants, brun par transparence, vert par réflexion, et jouissant à peu près de toutes les propriétés de la chlorophylle ordinaire, sans oublier celles qui se rapportent à l'absorption des rayons lumineux du spectre. Les bandes noires dans le vert et le jaune sont cependant un peu plus accentuées pour la chlorophyllane que pour la chlorophylle (v. §§ 20 et 148).

Hoppe-Seyler pense qu'il serait possible d'évaluer la quantité de chlorophylle contenue dans une plante d'après l'intensité des bandes spectrales. D'après Gautier, les feuilles de dicotylédonées contiendraient une chlorophylle cristal-

(1) *Ber. d. d. ch. Gesell*, 1879, p. 1335 ; 1880, p. 1244.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1877, p. 442. — *Id.* 1879, t. XXVIII, p. 147.

lisée; mais ce composé ne constitue probablement qu'un mélange de chlorophyllane, d'érythrophylle et de cire (Hoppe-Seyler). La composition centésimale de la substance cristallisée de Gautier s'accorde à peu près d'une manière complète avec celle de la chlorophyllane de Hoppe-Seyler.

§ **135.** — La *xanthophylle* ou *phylloxanthine* constitue la matière colorante jaune des feuilles d'automne. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther de pétrole et la benzine, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther alcoolisé. Entièrement débarrassée de la matière grasse qui l'accompagne souvent, elle se présente sous forme de granulations jaunes (Berzélius). Les acides étendus, de même que les alcalis étendus et l'ammoniaque faible, ne la dissolvent qu'en proportions très minimes; de sorte que ces derniers liquides peuvent être employés avec succès pour lui enlever les matières grasses. En épuisant l'extrait alcoolique du § 132 par de la benzine et évaporant la solution alcoolique, on doit obtenir, sans aucun doute, de la phylloxanthine pure (1), après traitement de ce dernier résidu par l'éther de pétrole.

La *chrysophylle* de Hartsen paraît être identique avec la phylloxanthine.

Les granulations de chlorophylle seraient accompagnées, au dire de Pringsheim (2), d'une autre matière colorante jaune, l'*hypochlorine*, existant à l'origine sous forme de gouttelettes et susceptible de se transformer à la longue en cristaux aiguillés. Cette matière est insoluble dans l'eau, dans les acides faibles et dans les solutions salines, mais très soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et les huiles essentielles. [On a reconnu dans ces derniers temps que l'hypochlorine pure était complètement incolore]. L'alcool anhydre ou hydraté la dissout plus ou moins facilement.

La matière paraît être entraînée en partie par la vapeur d'eau quand on concentre ses solutions.

[Autrefois on ne connaissait pas les relations entre l'hypochlorine et la chlorophylle; mais les expériences récentes de Mayer et d'autres chimistes démontrent qu'elle est identique avec la chlorophyllane et qu'elle constitue par conséquent un produit de dédoublement da la matière colorante verte des feuilles]. Il serait tout au moins présomptueux d'envisager cette substance comme identique avec la phylloxanthine.

L'*étioline*, autre matière colorante jaune, contenue dans les plantes étiolées, n'est pas de la phylloxanthine, car ses solutions alcooliques se colorent peu à peu en vert et même en bleu, après addition d'une faible proportion d'acide chlorhydrique.

Les fleurs jaunes renferment un autre principe colorant, l'*anthoxanthine*, qui lui aussi diffère de la phylloxanthine. Il se présente même sous deux états différents : 1° l'*antochlore* ou *xanthéine* soluble dans l'eau; et 2° la *xanthine* ou *lutéine*, soluble dans l'éther et l'alcool. Les deux variétés d'anthoxanthine se colorent en vert et en bleu sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

(1) *Ann. d. Phys. u. Chem.*, 1874, p. 622. — *Chem. Centralbl.*, 1874, p. 353; 1883, p. 121, 138, 151. — *Sur la formation de la chlorophylle dans les végétaux*, Vienne, 1874.

(2) *Chem. Centralbl.*, 1880, p. 9, 27, 299. — *Jahrb. f. Wiss. Bot.*, 1874.

HUILES ESSENTIELLES, ACIDES VOLATILS, ETC., ETC.

§ **136.** — En nous occupant de la recherche des huiles essentielles (§ 22), nous avons fait connaître la méthode de Osse, destinée à la volatilisation complète du dissolvant de l'huile. Pour compléter cet exposé, nous nous proposons de citer quelques exemples à l'appui.

I. On ajoute à $0^{gr},277$ d'essence de térébenthine une quantité suffisante d'éther de pétrole pour obtenir $10^{cc}$ de liquide. On évapore $1^{cc}$ de cette solution dans l'appareil décrit plus haut. Le poids de la matière $= 0^{gr},046$.

Au bout d'une minute d'exposition sous la cloche A, le poids n'est plus que $0^{gr},026$ : il y a donc eu perte de $0^{gr},02$.

Après une nouvelle exposition sous la cloche et pesée correspondante, on trouve pour poids $0^{gr},0205$ : la nouvelle perte est de 0,0055.

Une quatrième pesée fournit $0^{gr},0170$, avec une différence de poids de 0,0035.

Une cinquième, enfin, donne 0,0135, avec une différence de poids de 0,0035.

D'après les indications de l'auteur, on doit ajouter au poids fourni par la troisième pesée, $0^{gr},0205$, le nombre $0,0035 \times 2$; par conséquent, la quantité d'huile essentielle contenue dans $1^{cc}$ serait de $0^{gr},0275$, soit 0,275 au lieu de 0,277 par $10^{cc}$.

Un second essai, fait dans les mêmes conditions, a donné le nombre 0,267 au lieu de 0,277; donc en moyenne 0,271.

II. On fait avec $0^{gr},1268$ d'essence de citron et de l'éther de pétrole un mélange qui occupe $5^{cc}$. On prélève $1^{cc}$ du liquide et l'on fait les pesées successives qui sont :

| | |
|---|---|
| N° 1 = $0^{gr},0505$ | |
| N° 2 = 0 ,0250 | Différ. = $0^{gr},0255$ |
| N° 3 = 0 ,0185 | = 0 ,0025 |
| N° 4 = 0 ,0165 | = 0 ,002 |
| N° 5 = 0 ,0145 | = 0 ,002 |

Nous ajoutons par conséquent au nombre fourni par la troisième, soit 0,0185, le produit de 0,002 par 3, par conséquent le poids trouvé de $1^{cc}$ d'essence est de $0,0185 + 3 \times 0,002 = 0^{gr},0245$.

Les $5^{cc}$ renfermeraient donc 0,1225 au lieu de 0,1268.

Un second dosage ayant fourni 0,1275, la moyenne sera $0^{gr},125$.

III. On prépare $10^{cc}$ de solution avec $0^{gr},166$ d'essence de cannelle et Q. S. d'éther de pétrole. On prend $1^{cc}$ de ce liquide et on procède aux dosages comme précédemment.

| | | |
|---|---|---|
| La $1^{re}$ pesée indique | = 0,0317 | |
| $2^{e}$ — | = 0,0171 | Différ. 0,0146 |
| $3^{e}$ — | = 0,0163 | 0,0008 |
| $4^{e}$ — | = 0,0160 | 0,0003 |
| $5^{e}$ — | = 0,0157 | 0,0003 |

Or, comme le coefficient d'évaporation est inférieur à 0,001, il s'ensuit que

nous prendrons le nombre fourni par la troisième pesée, soit $0^{gr},0163$ pour poids exact de l'essence. Le résultat du dosage nous conduit donc à admettre dans les $10^{cc}$ de mélange $0^{gr},163$ d'essence au lieu de $0^{gr},166$ qui s'y trouvent en réalité.

§ **137.** — Le même auteur a essayé de substituer le sulfure de carbone — employé par Hager pour le dosage du camphre — à l'éther de pétrole; mais ce dernier véhicule est préférable, à la condition de n'employer que des produits bouillants au-dessous de 40°.

L'éther de pétrole présente d'ailleurs l'avantage de ne pas dissoudre autant de matières résineuses que le sulfure de carbone.

L'éther de pétrole enlève les essences à l'eau qui les tient en dissolution. Ce principe peut donc être appliqué à l'extraction des huiles essentielles dans les produits de la distillation. Dragendorff s'en est servi avec avantage pour doser les huiles dans les eaux distillées.

§ **138.** — Quand on a à doser des mélanges d'huiles grasses et d'huiles essentielles, provenant de l'extraction d'une plante par l'éther de pétrole, il importe de savoir si, durant l'exposition, plus ou moins prolongée à l'air, nécessaire d'ailleurs à l'élimination du dissolvant, l'huile grasse augmente ou non de poids, et en second lieu, si, en portant le mélange à 110°, l'huile grasse empêche ou non la volatilisation de l'huile essentielle.

C'est à Osse qu'on doit des expériences très nombreuses faites, en vue de résoudre ces deux questions. Nous empruntons à son travail un certain nombre d'exemples qui indiqueront les solutions des problèmes ci-dessus.

I. — On prend 1,216 d'huile d'olive qu'on abandonne à la température de 17° dans l'appareil déjà mentionné, pendant $1^h$ 1/4. Elle augmente de poids : la différence s'élève à 0,0017. On la pèse de nouveau au bout de $1^h$ 1/4 : l'augmentation est de 0,0008. Enfin, après deux nouvelles heures, elle augmente encore de 0,001. Par conséquent, 1,216 d'huile d'olive augmente au bout de $4^h$ 1/2 de 0,0035.

II. — On chauffe 1,0385 d'huile d'olive dans une étuve à 110°. On la pèse au bout d'une heure : elle augmente de $0^g,001$. On continue l'opération pendant le même temps, au bout duquel on la pèse de nouveau. La différence en plus est de 0,0005.

Cela posé, puisque l'huile augmente de poids quand elle reste exposée pendant quelques heures à 110°, on peut, sans erreur sensible, déterminer son poids réel en retranchant du nombre fourni par la balance 0,09 à 0,1 p. 100.

Quand l'huile grasse est en dissolution dans l'éther de pétrole et qu'on abandonne ce mélange à l'étuve, on ne constate généralement pas d'augmentation de poids, puisque le dissolvant empêche l'oxydation.

Une autre série d'expériences, destinée à rechercher ce que devient le mélange d'huiles grasses et d'huiles essentielles, fournit les résultats suivants :

I. — 0,875 d'huile d'olive et 0,051 d'essence de térébenthine, sont mélangés, puis exposés à 110° et pesés. Au bout d'une heure le poids est de 0,875. — Au bout de deux heures, il reste le même. Par conséquent, à cette température de l'étuve, l'huile essentielle était entièrement volatilisée.

II. — Un mélange de 1,4268 d'huile d'olives et de 0,0575 d'essence de cannelle chauffé à 110° pèse :

| | | |
|---|---|---|
| Au bout de la 1re heure | . . . . . . . . | 1,436 |
| — 2e heure | . . . . . . . . | 1,4335 |
| — 3e heure | . . . . . . . . | 1,4315 |

En remplaçant l'huile d'olive par du beurre de cacao et l'essence de cannelle par d'autres huiles essentielles, on arrive à des résultats de même sens.

Enfin, la substitution de colophane à la place du corps gras produit le même effet : les huiles essentielles sont volatilisées à peu près complètement au bout de une heure ou deux.

Ce n'est que dans un petit nombre de cas, par exemple quand il s'agit d'huiles facilement oxydables, que la balance indique une différence sensible; elle est plus grande encore quand on a affaire à des huiles siccatives.

En opérant la dessiccation des mélanges dans une atmosphère d'acide carbonique, on parvient à éviter les causes d'erreurs.

Le dosage simultané d'une huile essentielle et d'un corps gras contenus dans une plante peut se faire par la méthode de Osse.

Nous citerons à l'appui les résultats obtenus avec les feuilles de sabine :

5 grammes de feuilles de sabine sont mises en macération avec 25cc de pétrole. On évapore 1cc du liquide. Le résidu pèse, après correction 0gr,0265. On porte à l'étuve chauffée à 110°. Le poids du résidu = 0,0175; d'où il suit que 1cc mis en expérience renferme 0gr,009 d'huile essentielle et 0,0175 de résine.

La composition en centième des feuilles de sabine est donc :

8,75 de résine.
4,5 d'huile essentielle.

**§ 139.** — Les *points d'ébullition* et de *fusion* peuvent servir à différencier un certain nombre d'acides gras. Voici quelques exemples à l'appui :

| Acides. | Ébullition. | Fusion. | Acides. | Ébullition. | Fusion. |
|---|---|---|---|---|---|
| A. angélique. . . . | 185° | 45° | A. valérianique. . . | 175 | » |
| A. méthylcroton. . | 198 | 65 | A. triméthylacét. . | 163,7 | 35°,4 |
| A. crotonique . . . | 160,5 | 16 | A. butyrique. . . . | 157 | » |
| A. caprique . . . . | 269 | 30 | A. isobutyrique . . | 164,5 | » |
| A. caprylique . . . | 236,5 | 16,2 | A. propionique . . | 140 | » |
| A. œnanthique. . . | 223,5 | » | A. acétique. . . . . | 118 | 16°,7 |
| A. caproïque. . . . | 205 | » | A. formique. . . . | 105 | » |

Ces indications permettent donc de faire des séparations d'acides, par distillations fonctionnées, dans les cas de mélanges.

On peut également se servir de la solubilité plus ou moins grande de leurs sels d'argent, de baryte ou de chaux, etc., et dans divers véhicules.

En traitant, par exemple, un mélange des acides isobutyrique, acrylique, butyrique et acétique par du nitrate d'argent, on peut facilement isoler le premier en raison de l'insolubilité relative de la combinaison argentique (1 : 100).

L'addition d'un sel de baryum, de calcium ou de plomb, au mélange des acides obtenus par distillation fractionnée, fournit des résultats analogues.

Le caprylate de baryum (1), par exemple, n'est soluble que dans 164 parties d'eau.

Le formiate de calcium est insoluble dans l'alcool absolu; son sel de plomb ne se dissout que dans 65 parties d'eau, à la température de 15° environ, et son sel de mercure en exige 500 parties.

Le formiate basique de plomb, obtenu par l'action de l'acide formique à chaud sur l'oxyde de plomb, est insoluble dans l'alcool, tandis que l'acétate y est soluble. Il faut avoir soin, quand on se propose de séparer ces deux acides, à l'aide de ce procédé, de ne chauffer que jusqu'à réaction légèrement alcaline, car si l'on dépassait ce point, il se produirait également un acétate basique insoluble (2).

Le butyrate basique de plomb est soluble dans l'alcool, mais les butyrates neutre et basique de plomb sont peu solubles dans l'eau froide; leur consistance est molle et pâteuse. Il en est de même du butyrate de fer, obtenu par double décomposition à l'aide d'un butyrate alcalin, sans excès de ce dernier (v. § 34).

§ **140.** — La *capacité de saturation* des acides, à l'aide d'une solution normale titrée de soude, peut servir à différencier les acides.

Le dosage des bases — soude, baryte, oxydes de plomb ou d'argent — combinées aux acides, peut fournir des indications précieuses. Il en est de même de la détermination de l'eau de cristallisation des sels.

On peut également caractériser les acides au moyen des éthers correspondants, obtenus en chauffant les sels de soude avec de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool. Ces combinaisons se différencient entre elles par leur odeur particulière (éther acétique, butyrique, valérianique, etc., etc.).

§ **141.** — L'examen des huiles volatiles au point de vue optique a été fait avec le plus grand soin par Buignet (3), Frank (4), Flückiger (5) et Symer (6).

*[Le travail de Buignet se rapporte à la fois à l'action des essences sur la lumière polarisée et aux résultats fournis par la détermination de leur indice de réfraction.

1° *Polarisation.* — Les huiles essentielles jouissent presque toutes du pouvoir rotatoire, car depuis l'essence de Portugal jusqu'à celle de térébenthine, nous trouvons les valeurs les plus différentes pour $(\alpha)j$ comprises entre + 105,20 et — 43,50.

Les essences des aurantiacées sont toutes dextrogyres et à un très haut degré, mais les huiles tirées des diverses parties d'une même plante diffèrent entre elles : il suffit de citer ici l'essence de la fleur d'oranger, communément appelée huile de néroli, dont le pouvoir rotatoire n'est que de + 10°,25.

Les essences des labiées dévient vers la gauche, à quelques exceptions près. Dans la famille des ombellifères nous trouvons de nouveau des essences dextro-

(1) *Zeitsch. f. anal. Chem*, t. VIII, 1869, p. 388.
(2) *Barfœd. Lehrb. d. org. qual. Analyse.* Copenhague, 1880.
(3) *Jour. de Pharm. et de Chimie*, 3e s., t. XL, p. 252, 1862.
(4) *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XXVII, p. 131, 1867.
(5) *Arch. f. Pharm.*, 3e s., t. X, p. 193, 1877.
(6) *Pharm. Journ. a Trans.*, 1879, p. 150.

gyres, tandis que dans celle des conifères nous voyons les essences de genièvre et de térébenthine dont les pouvoirs sont dévogyres.

2° *Indices de réfraction.* — Les huiles volatiles ne présentent que des variations faibles au point de vue de leur indice de réfraction. Cependant, entre l'essence de cannelle de Chine, dont l'indice est 1,593, et celle de camomille, représentée par 1,462, il existe une différence de 131 millièmes.

Les essences les plus denses sont ordinairement les plus réfringentes.

En général, la recherche de leurs indices de réfraction peut fournir des indications précieuses sur le degré de leur pureté et compléter ainsi les premières notions acquises par la détermination de leur pouvoir rotatoire]*.

La *solubilité des huiles essentielles dans l'alcool* est très variable : elle dépend de la proportion d'eau contenue dans le dissolvant. Nous indiquons dans le tableau ci-dessous la richesse de l'alcool nécessaire pour opérer la dissolution de l'huile en toute proportion.

| Huiles essentielles. | Richesse alcoolique nécessaire à la dissolution des huiles en toute proportion. | Huiles essentielles. | Richesse alcoolique nécessaire à la dissolution des huiles en toute proportion. |
|---|---|---|---|
| Essence de térébenthine. . . . . . | 96 | Essence de romarin. . . . . . . . | 82 |
| — de pin.. . . . . . . . . . | 96 | — de marjolaine. . . . . . . | 82 |
| — de genièvre. . . . . . . . | 95 | — de cajeput. . . . . . . . | 91 |
| — de sabine. . . . . . . . . | 92 | — de sauge. . . . . . . . . | 85 |
| — de citron. . . . . . . . . | 97 | — de giroflée . . . . . . . . | 74 |
| — de bergamotte. . . . . . . | 88 | — de cannelle. . . . . . . . | 78 |
| — d'orange. . . . . . . . . . | 98 | — de cubèbes. . . . . . . . | 90 |
| — de cumin. . . . . . . . . | 88 | — de fenouil. . . . . . . . . | 93 |
| — de menthe poivrée. . . . | 86 | — d'anis. . . . . . . . . . . | 93 |
| — de menthe crépue. . . . . | 86 | — de roses. . . . . . . . . | 93 |
| — de lavande . . . . . . . . | 88 | — de mélisse. . . . . . . . | 90 |

Ces nombres ne s'appliquent qu'aux huiles fraîches, traitées à la température de 21° environ (1).

Quand on emploie de l'alcool plus faible, on parvient à dissoudre les essences d'une manière complète et à obtenir par conséquent des liquides limpides en employant les proportions suivantes :

| Huiles essentielles. | Volumes de l'alcool nécessaires à leur dissolution. | Richesse de l'alcool p. 100 nécessaire à leur dissolution. |
|---|---|---|
| Essence de cannelle. . . . . . . . . . . . . | 3,0 | 65 |
| — de giroflée. . . . . . . . . . . . . . . | 2,7 | 60 |
| — de sauje. . . . . . . . . . . . . . . . | 3,1 | 65 |
| — de cajeput. . . . . . . . . . . . . . . | 2,5 | 65 |
| — de marjolaine. . . . . . . . . . . . . | 1,45 | 78 |
| — de romarin. . . . . . . . . . . . . . . | 1,4 | 78 |
| — de lavande. . . . . . . . . . . . . . . | 2,3 | 65 |
| — de menthe crépue. . . . . . . . . . . | 2,7 | 65 |

(1) *N. Repert. f. Pharm* . t. XXII, p. 1. — *Pharm. Journ. a. Trans.*, 1876, p. 541 et suiv. — *Zeitsch. d. allg. œster. Apoth. Ver.*, t. XV, p. 381 et suiv. — *Jahresb. f. Pharm.*, 1877, p. 394.

| Huiles essentielles. | Volumes de l'alcool nécessaires à leur dissolution. | Richesse de l'alcool p. 100 nécessaire à leur dissolution. |
|---|---|---|
| Essence de menthe poivrée | 2,2 | 70 |
| — de cumin | 0,8 | 84 |
| — d'orange | 0,9 | 94 |
| — de bergamotte | 1,15 | 78 |
| — de citron (distillée) | 4,0 | 91 |
| — de citron (simple expression) | 2,8 | 92 |
| — de sauge | 1,3 | 80 |
| — de genièvre | 3,0 | 93 |
| — de térébenthine | 3,75 | 92 |
| — de fenouil | 2,9 | 85 |
| — d'anis | 6,3 | 85 |

§ **142.** — Les huiles essentielles peuvent être caractérisées à l'aide d'un certain nombre de réactifs qui font naître des *colorations spéciales* à chacune d'elles (1), et dont les plus saillantes sont fournies par le brome en solution chloroformique, le chloral, l'acide chlorhydrique alcoolisé, l'acide sulfurique concentré, le réactif de Frœhde, l'acide sulfurique additionné de chlorure ferrique, l'acide chromique, etc., etc.

I. *Brome en solution chloroformique* 1 : 20.

En ajoutant 10 à 15 gouttes de réactif à 1 goutte d'huile essentielle, on obtient des mélanges diversement colorés.

| | | |
|---|---|---|
| 1° *Incolore*, | produit par les essences de | térébenthine, de cumin, de citron, de coriandre, de cardamome. |
| 2° *Jaune*, | — | bergamotte, orange, petit grain. |
| 3° *Verdâtre*, | — | œillet, arum, lavande, cajeput, cascarille. |
| 4° *Vert bleuâtre*, | — | menthe crépue, menthe poivrée, genièvre, galanga. |
| 5° *Brun verdâtre* ou *brun*, | — | marjolaine, fenouil, cumin, valériane. |
| 6° *Rose*, *rouge* ou *rouge violacé*, | — | romarin, fenouil, anis, anis étoilé, cannelle, muscade, thym, menthe poivrée, myrrhe, persil. |
| 7° *Brun violacé*, | — | macis. |
| 8° *Bleu* ou *bleu violacé*, | — | cubèbes, copahu, amomum, laurier-cerise, santal, acore. |
| 9° *Orange*, | — | camphre, cèdre, gingembre. |

II. *Hydrate de chloral impur* (2).

Mélanger 2 gouttes de réactif à 1 goutte d'essence.

Les colorations produites par l'hydrate de chloral sont presque les mêmes que

(1) *Pharm. Journ. a. Trans.*, t. VI, p. 681. — *Arch. f. Pharm.*, 3e série, t. IX, p. 289, 1878. — *Pharm. Centralbl.*, 1870, p. 169 et suiv. — *Wochensch. f. Pharm.*, 1870, p. 261.

(2) Hehn avait observé, le premier, la production d'une teinte rouge groseille avec l'essence de menthe poivrée, mais on ne sait à quoi attribuer la cause de cette coloration, puisque le réactif ne présente pas une composition constante. On obtient les meilleurs résultats en saturant 100 parties d'alcool avec du chlore, soumettant le produit à la distillation pour enlever la majeure partie de l'acide chlorhydrique et mélangeant ensuite avec de l'acide sulfurique. Le réactif s'altère cependant à la longue.

les précédentes. Elles sont néanmoins différentes pour quelques-unes d'entre elles. Ainsi l'on obtient une teinte :

1° *Rougeâtre*, avec les essences de citron et de bergamotte.
2° *Rouge*, — giroflée (surtout à la température du bain-marie).
3° *Beau rose*, — macis.
4° *Rouge violacé*, — menthe poivrée.
5° *Vert foncé*, — copahu.
6° *Verdâtre*, — valériane.
7° *Beau vert*, — cumin.
8° *Vert bordé de violet*, — cannelle.
9° *Violet rougeâtre*, — myrrhe.

### III. *Acide chlorhydrique alcoolisé.*

Le réactif agit différemment selon que l'alcool est plus ou moins chargé d'acide. Il est préférable de ne l'employer que moyennement saturé, puisque les colorations, quoique plus lentes à se produire, sont mieux accentuées. En faisant usage de 15 à 20 gouttes de liquide pour 1 d'essence, on a les réactions suivantes :

1° *Incolore*, essence de térébenthine, de cumin, de coriandre, de cardamome (qui devient rouge cerise dans le cas où le réactif est concentré), d'œillet, de romarin (ces deux dernières passent au rouge cerise foncé dans le cas où l'alcool renferme un excès d'acide).
2° *Jaune*, — bergamotte (devient orange et même vert olive si le réactif est concentré).
— macis (devient rouge brun si le réactif est concentré).
— fenouil (devient rouge cerise, id.)
— orange, cumin (devient violet, id.).
3° *Brun rouge*, — cascarille, lavande, marjolaine, genièvre (devient rouge avec le réactif concentré).
4° *Rose, rouge* ou *rouge violet*, — cubèbes, menthe poivrée, copahu, cèdre, cannelle, muscade, thym, laurier cerise, calamus, myrrhe.
5° *Rouge passant au bleu*, — menthe poivrée.

### IV. *Acide sulfurique concentré.*

2 à 3 gouttes de réactif pour 1 goutte d'essence.

1° *Coloration jaune qui passe au brun, puis au violet*, avec la majeure partie des essences telles que : cumin, menthe crépue, marjolaine, anis étoilé, macis, fenouil, genièvre, cubèbes, copahu, sauge, gaulthéria, lavande, amomum, cascarille, muscade, thym, santal, menthe poivrée, myrrhe, persil.
2° *Coloration violette* : essences de cardamome, œillet, fenouil, anis, cajéput, laurier cerise.
3° *Coloration vert bleuâtre* : essence de cannelle.

### V. *Acide sulfurique concentré et chloroforme.*

1 goutte d'essence dissoute dans 1$^{cc}$ de chloroforme et 2 gouttes d'acide sulfurique. Les teintes sont analogues aux précédentes. La matière colorante se dissout en partie dans le chloroforme. L'éther de pétrole ne peut pas remplacer le chloroforme.

### VI. *Réactif de Frœhde* (1).

On obtient à peu près les mêmes colorations qu'avec l'acide sulfurique seul; mais elles apparaissent avec plus de netteté et plus rapidement.

### VII. *Acide sulfurique concentré et chlorure ferrique.*

Le réactif s'obtient en ajoutant à 6 volumes d'acide 1 volume d'une solution de chlorure ferrique à 5 p. 100.

Employer 2 à 3 gouttes de réactif pour 1 goutte d'essence;

Ou bien 1 goutte d'essence dissoute dans 1<sup>cc</sup> de chloroforme et 2 gouttes d'acide.

Dans l'un ou l'autre cas, on observe alors les réactions suivantes :

1° *Mélange incolore* avec les huiles essentielles de pulegium, persil, coriandre, fenouil, anis, sabine, térébenthine.
2° *Coloration rouge* avec les essences de sedum, menthe poivrée.
3° *Coloration violette* avec les essences de thym, cajeput, galanga, capsicum, cubèbes, copahu, genièvre et camphre de sedum.
4° *Coloration verte ou vert bleuâtre* avec les essences de serpollet, marjolaine, romarin, cumin, fenouil, muscade, œillet, cannelle.
5° *Coloration vert olive* avec l'essence de bergamotte.

### VIII. *Acide azotique fumant.*

5 gouttes d'acide pour 1 goutte d'essence.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1° | Coloration | *rouge sang* ou *rouge cerise* | fournie par les essences de | macis et de muscade. |
| 2° | — | *verte,* | — | cubèbes. |
| 3° | — | *bleu violet,* | — | copahu. |
| 4° | — | *rouge cerise,* | — | gaultheria. |
| 5° | — | *carmin,* | — | cannelle. |
| 6° | — | *rouge violacé,* | — | myrrhe. |
| 7° | — | *rouge sang,* | — | piment. |
| 8° | — | *violette,* | — | pulegium. |

### IX. *Acide picrique.*

Quand on mélange $0^{gr},05$ d'acide picrique en poudre avec 5 à 6 gouttes d'acide sulfurique, la matière se dissout dans un certain nombre d'essences, à froid, et dans d'autres, à chaud seulement. Dans la première catégorie, se rangent celles de cumin, de cardamome, d'œillet, de romarin, de menthe crépue, de marjolaine, d'anis, d'anis étoilé, de fenouil, de valériane, de gaulthéria, de cannelle et de calamus, etc., etc.

Dans un certain nombre de ces mélanges, il se produit au bout de quelques temps un dépôt cristallin : les essences de térébenthine, de citron, de bergamotte, de marjolaine, de macis, de galanga, de fenouil, d'oranges, de valériane,

(1) Dissolution de 0,01 de molybdate de sodium dans 1 centimètre cube d'acide sulfurique.

de cèdre, de lavande, de cajéput, de muscade, de thym, de laurier cerise, de santal, se trouvent dans ce cas; d'autres se colorent diversement. On obtient une teinte :

| | | |
|---|---|---|
| 1° *Vert olive* avec l'essence de | | menthe crépue. |
| 2° *Orange* | — | marjolaine, œillet, anis, anis étoilé, macis, muscade, cannelle, amomum, thym. |
| 3° *Rouge sang* | — | fenouil, myrrhe. |
| 4° *Brune* | — | cascarille, galanga, fenouil. |
| 5° *Brun foncé* | — | calamus. |
| 6° *Verte* | — | menthe poivrée, surtout à chaud. |

X. *Acide sulfurique et acide azotique* ($D = 1,2$).

*Flückiger* (1) dissout les essences dans 15 p. de sulfure de carbone. En ajoutant, par exemple, de l'acide azotique seul à la solution sulfo-carbonique de l'essence de valériane, il remarque que le dissolvant prend une teinte verte, tandis que l'acide se colore en rouge; avec le mélange des acides sulfurique et nitrique, on obtient une teinte bleue. L'essence du baume de gurjun se comporte de même.

L'essence de cubèbes fournit, dans l'un et l'autre cas, une coloration bleue.

XI. *Iode*.

L'iode agit différemment sur les essences. Tantôt il s'y dissout simplement sans réaction apparente; tantôt, au contraire, il produit un dégagement de chaleur considérable, surtout en présence des hydrocarbures de la composition $C^{10}H^{16}$.

[Le *bromure d'iode* préconisé par Forney (2) pour l'examen des huiles essentielles se comporte à peu près de même (on emploie 5 à 6 gouttes de réactif pour 1 goutte d'essence). Les réactions, souvent vives, sont accompagnées de colorations vertes ou brunes.]

XII. *Acide chromique*.

Ce corps attaque généralement les huiles essentielles avec une extrême violence.

XIII. *Sulfure d'ammonium*.

Un certain nombre d'essences oxygénées, telles que le carvol, par exemple, jouissent de la propriété de donner naissance à des sulfhydrates cristallisés quand on les traite par un solution alcoolique de sulfure d'ammonium. Elles peuvent de nouveau être régénérées après traitement par la potasse caustique.

XIV. *Acide chlorhydrique*.

Quand on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une huile essentielle, on obtient des composés cristallins, ou huileux, qui peuvent servir à caractériser certaines essences.

(1) *Wochensch. f Pharm.*, 1870, p. 261
(2) *Americ. Journ. of Pharm.*, 1882, p. 546.

XV. *Acide chloroazotique.*

On peut arriver à des résultats analogues, en fixant NOCl sur l'hydrocarbure, et en produisant par conséquent des composés, correspondants à la formule $C^{10}H^{16}NOCl$. Les essences de térébenthine de France et d'Amérique, celles de genièvre, de sauge, de cumin, d'orange, de citron, de bergamotte, se trouvent dans ce cas (1).

Il existe enfin un moyen physique de différencier les essences, basé sur l'examen des *figures de cohésion*, c'est-à-dire des contours qu'affectent ces liquides quand on en répand une goutte sur une nappe d'eau (2).

§ **143**. — Pour opérer la distillation fractionnée des essences on peut se servir de l'appareil de Linnemann (3), qui consiste en un tube A, de 0,40 de long et de 0,01 de diamètre, portant deux renflements à la partie supérieure et de petites corbeilles, en fil de platine D, superposées de distance en distance, comme l'indique la figure 6, destinées à retenir les produits les moins volatils.

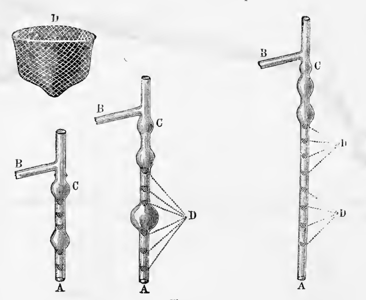



Fig. 6.

*[Cet appareil n'est, en somme, que la copie en miniature des déflegmateurs employés dans les distilleries d'alcool.]*

Il existe d'autres modèles un peu plus petits que les précédents destinés aux mêmes usages.

*[L'appareil de Lebel, employé depuis quatorze ans dans les laboratoires de Paris (*Bull, soc. chim.*, 1872, I, p. 147), disposé d'une manière analogue, a sur le précédent l'avantage de la priorité.

(1) *Tilden. Jahresb. f. Pharm.*, 1867, p. 468.

(2) Krafft, *Pharm Journ a. Trans.*, 1874, p. 242. — Tomlinson, *id.*. p. 280. — F. Chatin, thèse présentée à l'École de Pharm. de Paris, 1872.

(3) *Ann. d. chem. u. Pharm.*. 1872, p. 195.

Celui de Lebel-Henninger rend d'excellents services tous les jours.

M. Winssinger (*Ber. d. d. chem. Gesell.*, 1883, t. XVI, p. 2640) vient d'imaginer un nouveau système de tubes à distillation fractionnée dont le fonctionnement est indiqué sommairement dans *Bull. soc. chim.*, 1884, I, p. 124.]*

La figure 7 représente un appareil à distillation dans le vide, de Raum et Thoerner (1), très approprié à ce genre d'opérations.

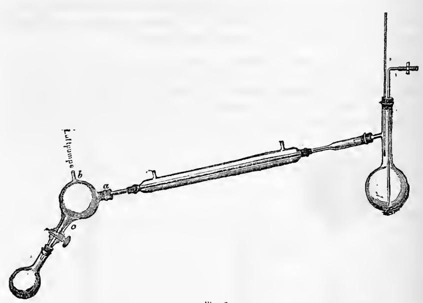



Fig. 7.

§ **144.** — Nous renvoyons le lecteur à un certain nombre de mémoires originaux pour ce qui concerne la distillation des essences :

| | | |
|---|---|---|
| Faust et Hormeyer (2) . . . . . | Huile essentielle | d'eucalyptus. |
| Gerichten (3) . . . . . . . . . . | — | de persil. |
| Muir et Saguira. (4) . . . . . . . | — | de sauge. |
| Nietzky (5) . . . . . . . . . . . | — | de fenouil. |
| Bruylants (6) . . . . . . . . . . | — | de valériane. |
| Sigel (7) . . . . . . . . . . . . | — | d'arnica. |
| A. Renesse (8) . . . . . . . . . | — | de pastinaca sativa. |
| Moeslinger (9) . . . . . . . . . | — | d'heracleum spondylium. |

(1) *Ber. d. d. Ch. Gesell.*, 1876, p. 1868.
(2) *Ber. d. d. Ch. Gesell.*, 1874, p. 1429.
(3) *Ber. d. d. Ch. Gesell.*, 1876, p. 1477.
(4) *Pharm. Journ. a. Trans.*, 3e série, t. VII, p. 265; t. VIII, p. 191.
(5) *Arch. f. Pharm.*, 3e série t. IV, p. 307.
(6) *Ber. d. d. Ch. Gesell.*, 1878, p. 449.
(7) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1873, p. 170.
(8) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1873, p. 80.
(9) *Ber. d. d. Chem. Gesell.*, 1871, p. 822. Présence de l'aldéhyde et de l'alcool dans les essences.

RÉSINES, DÉRIVÉS DE L'ANTHRAQUINONE, PRINCIPES AMERS, ETC., ETC.

§ **145.** — Pour compléter notre étude de la résine du pin (voir § 131), nous ajouterons un mot au sujet de deux de ses principes constitutifs.

1° L'*acide abiétique* (1) se présente sous forme de cristaux feuilletés qui commencent à se ramollir à 129° pour entrer en fusion à 144°. Il est soluble dans l'alcool et l'éther; il se dédouble partiellement à la distillation, en se transformant en eau et en un anhydride qui, sous l'influence de l'alcool, au bout d'un temps plus ou moins long, passe de nouveau à l'état d'acide abiétique. Ce composé, soluble entièrement dans l'alcool absolu, non cristallisable après évaporation du dissolvant, était connu autrefois sous le nom d'*acide pinique*. L'acide abiétique forme des sels avec la majeure partie des bases.

2° L'*acide pimarique*, du Pinus Pinaster, constitue des masses cristallines granuleuses. Il est difficilement soluble dans l'alcool à froid, facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il fond à 149°. Ses propriétés sont presque les mêmes que celles de l'acide abiétique; mais il possède, en outre, une saveur amère.

Quant aux autres acides plus ou moins résineux, nous renvoyons le lecteur aux travaux de Oudermans (2) pour l'*acide podocarpique;* de Stenhouse et Groves (3) pour la *gardénine;* de Bougarel (4) pour l'*acide phyllique*.

### Méthodes de séparation des résines acides.

A. *Traitement par l'alcool à divers degrés de concentration, puis par l'eau et l'éther*. Les résines acides se dissolvent généralement mieux dans l'alcool étendu que les résines anhydrides, la cire, etc., etc. En se basant sur cette propriété, M. Dragendorff a pu extraire l'*acide mongumique* d'une écorce nouvellement importée de l'île de Madagascar. L'extrait éthéré, traité par l'alcool à 80 p. 100, était constitué par de la cire. La solution alcoolique, évaporée jusqu'à consistance d'extrait, fournit, après traitement par l'alcool à 50 p. 100, un dépôt de résine brune. Le liquide alcoolique, débarrassé de résine, agité à plusieurs reprises avec de l'éther, additionné de quelques gouttes d'acide acétique ou chlorhydrique, renferme l'acide en question. On l'obtient en évaporant la couche éthérée surnageante. (*Pharm. Journ. a. Trans.*, 3e s., t. IX, p. 816, 1879.)

B. *Traitement par des solutions alcooliques de potasse ou de soude*. On dissout la matière dans des solutions alcooliques alcalines. On ajoute soit de

(1) *Maly* envisage le composé désigné autrefois sous le nom d'acide *sylvique* comme de l'acide abiétique impur. Duvernoy l'envisage comme une modification de l'acide pimarique.

(2) *Ber. d. d. Chem. Gesell.*, t. VI, p. 1122. — *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLXX, p. 213.

(3) *Ann. d. chem. u. Pharm.*, t. CC, p. 311, 1880.

(4) Ce composé est soluble dans l'alcool bouillant, et ne se dépose de sa solution qu'après la cire. Il est difficilement soluble dans l'eau et dans la glycérine, soluble dans l'éther et le chloroforme. Il se présente sous forme de cristaux feuilletés. Il se dissout enfin dans la potasse caustique et se reprécipite de nouveau dans un excès de réactif.

l'acide acétique soit de l'acide chlorhydrique ; si l'acide est en trop minime quantité pour se déposer, on agite le mélange avec de l'éther et on l'obtient ultérieurement après évaporation du nouveau véhicule.

M. Dragendorff (1) a obtenu de cette manière l'*acide résineux de la pivoine*. En soumettant le dépôt de résine brute à l'action de l'alcool, à 85°, bouillant, et laissant refroidir les liqueurs à 0°, afin d'obtenir la séparation d'un anhydride résineux, l'auteur filtre la solution alcoolique et y ajoute une quantité suffisante d'eau pour constituer de l'alcool à 50° ; dans cette circonstance la résine se précipite de nouveau. Il reprend ensuite le dépôt par de la soude, en solution alcoolique à 50° et ajoute de l'acide acétique ou chlorhydrique. L'acide résineux, précipité de la sorte, est repris par de l'alcool concentré et purifié au charbon animal. Quand on veut se servir de ce procédé opératoire, il convient de faire des essais préliminaires avec de petites quantités de matière, afin d'opérer avec plus d'assurance.

C. *Traitement par des solutions alcalines aqueuses*. Quant on traite le mélange résineux par de la potasse ou de la soude en solution aqueuse, on précipite de nouveau les acides par addition d'une petite quantité d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique (2) (voir § 45). Ces mêmes solutions alcalines, additionnées de nitrates d'argent, de plomb, de baryum ou de calcium, peuvent, par double échange, donner naissance à des composés insolubles ou peu solubles, renfermant l'acide résineux qu'on se propose d'isoler. Cette méthode est applicable surtout au cas où l'on peut avoir affaire à plusieurs acides résineux ou à un mélange d'acides de ce genre et d'autres composés résineux solubles dans les alcalis. Leur séparation s'effectue alors par des précipitations fractionnées qu'on traite isolément. Si l'un des acides seulement est précipité, tandis que d'autres restent en dissolution, on peut les éliminer à l'aide de véhicules appropriés, ou même d'un courant d'acide carbonique.

Hirschsohn s'est servi de ce procédé opératoire pour isoler divers principes constitutifs du galbanum (3). La drogue soumise à l'action dissolvante de la soude caustique fournit une solution qui précipite abondamment par le chlorure de baryum. Lorsque ce dernier réactif ne fait plus naître de précipité dans la solution, on prend le dépôt, on le soumet à la dessiccation et on l'épuise par l'alcool bouillant à 95°.

Le liquide ainsi obtenu fournit, après refroidissement, un résidu qui renferme 1,07 p. 100 de baryte. Le précipité barytique — sur la nature duquel nous reviendrons plus tard — soluble en grande partie dans l'alcool, contient donc ou bien un acide résineux libre R, ou bien un sel de baryum, dédoublable sous l'influence de l'alcool bouillant, en acide R et en hydrate de baryte.

(1) *Arch. f. Pharm.*, 3e série, t. IX, 1879, p. 426.

(2) On peut obtenir de cette façon la *chrysine*, retirée des bourgeons de peuplier par Piccard. (*Ber. d. d. Chem. Gesell.*, t. VI, 1873, p. 884). — Le composé, précipité par les acides se présente sous forme d'une masse amorphe jaune, difficilement soluble dans l'éther et l'alcool, presque insoluble dans le pétrole, le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine. — La benzine bouillante lui enlève de la tectochrysine. — La solution alcoolique de chrysine se colore en violet en présence du chlorure ferrique et précipite par l'acétate triplombique. Le précipité est soluble dans un excès de réactif, ainsi que dans l'acide acétique cristallisable.

(3) *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1875, p. 225 et suiv.

Lorsqu'on prend ensuite le liquide alcoolique dans lequel s'était formé le dépôt précédent, après refroidissement, et qu'on le traite par un courant d'acide carbonique, on obtient un précipité, indiquant l'existence d'un deuxième acide R′, qui provient d'une combinaison barytique $R'B_a$, soluble dans l'alcool.

Enfin, après séparation de R′, la solution restante précipite encore par l'acide chlorhydrique; d'où l'on conclue à la présence d'un troisième acide R″, appartenant, comme R′, à un composé $R''B_a$, également soluble dans l'alcool.

Indépendamment de ces trois acides R, R′, R″, isolés comme nous venons de le dire, il en existe encore un quatrième que l'on obtient, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la solution barytique filtrée, après séparation préalable du précipité dont il vient d'être question.

Si l'on procède à la précipitation fractionnée des liquides, par l'addition de sels de plomb ou d'argent, on pourra déceler la nature des acides combinés, en dosant la quantité de ce métal dans ces divers précipités. Ou bien, si ces composés insolubles sont redissouts ultérieurement, pour servir à en isoler les acides résineux, on aura soin, dans chacun de ces cas, d'examiner le point de fusion des acides obtenus.

D. *Traitement par des solutions d'acétate de plomb.* On opère, comme cidessus, au moyen de précipitations fractionnées et en isolant l'acide de chacun des composés insolubles obtenus dans ces conditions.

§ **146.** — *L'analyse des résines et des gommes-résines*, au point de vue de leur richesse en huiles essentielles, en acides résineux, en matières pectiques ou gommeuses, etc., etc., fait l'objet d'un mémoire très important de Hirchsohn, élève de Dragendorff, auquel son maître avait suggéré l'idée d'entreprendre ce travail. Nous extrayons de cet ouvrage les points les plus saillants.

1° Une première opération est destinée à enlever à la drogue l'huile essentielle qu'elle renferme : à cet effet, on la soumet à l'action de l'éther de pétrole (§§ 9, 22, 23, 138). Mais, quelles que soient les précautions employées, il se dissout constamment une certaine quantité de résines. Il faut donc, pour ne pas commettre d'erreurs dans le dosage, évaporer le produit de l'épuisement à la température ordinaire, opérer ensuite entre 110° et 120° et calculer, d'après les indications données plus haut, la proportion de résine mélangée à l'essence.

La résine entraînée par l'éther de pétrole, en même temps que l'essence, peut souvent fournir des indications précieuses au sujet de la nature de la drogue ou de sa falsification. Le copal, par exemple, est d'autant meilleur, que l'éther de pétrole dissout moins d'huile essentielle.

On peut, avec ce même mélange, effectuer des réactions de couleurs caractéristiques et spéciales à telle ou telle résine.

2° Après ce premier traitement, on épuise la drogue par l'éther ordinaire et l'on dose l'extrait éthéré. Ce nouveau résidu sert, comme le précédent, à produire des phénomènes de coloration au contact de l'acide sulfurique, de l'acide acétique, etc., etc., comme il a été dit plus haut. La partie de la drogue qui ne se dissout pas est constituée par du sucre, des matières gommeuses et pectiques et par des sels.

3° La partie de la drogue, non soluble dans l'éther, est traitée ensuite par

l'alcool. Si l'on a affaire à des gommes-résines, la solution précédente devra contenir du sucre (§§ 70, 88, 200). On peut traiter une autre partie de la matière directement par l'alcool, sans passer par les opérations précédentes, et examiner si la solution précipite ou non par l'ammoniaque, par l'acétate de plomb ou par l'éther.

4° Lorsqu'on a fini d'épuiser par l'alcool, on traite par l'eau, afin de dissoudre les matières pectiques et les sels (§§ 73, 193). On analyse le résidu salin et l'on examine avec soin la matière pectique (§§ 103, 193).

5° A la suite de ces opérations, on peut faire intervenir le chloroforme et l'éther, ou bien on épuise la matière, dès le début, avec ces dissolvants. On peut employer également les solutions alcalines, examiner la couleur du liquide résultant et voir, par exemple, si le permanganate donne ou non un dégagement d'hydrure de benzoïle, d'où l'on concluerait à la présence d'acide cinnamique.

Hirschshon indique une méthode d'analyse des résines et des gomme-résines les plus connues, qui consiste à traiter la matière, successivement, par divers véhicules, à évaporer les liquides, pour voir s'il y a ou non dissolution de quelque principe particulier et à traiter ensuite le résidu par des réactifs spéciaux en vue de produire des phénomènes de coloration caractéristiques. Nous résumons ce travail sous forme de tableau synoptique.

Le chloroforme dissout completement la drogue.

L'éther la dissout complètement.

La solution éthérée se trouble par addition d'alcool.

I. La solution alcoolique est troublée par le chlorure ferrique, et le trouble disparaît si l'on élève la température.

L'hydrate de chloral colore le baume en rouge violet :

*Baume du Canada.*

II. La solution alcoolique n'est pas troublée par le chlorure ferrique.

A. La drogue est liquide ; mélangée à son volume d'éther de pétrole, elle donne un mélange limpide.

*a.* L'eau bromée colore la solution chloroformique en jaune, puis en violet et en bleu :

*Baume de copahu de Maranham.*

B. La drogue est solide et ne se dissout qu'en partie dans l'éther de pétrole.

La solution d'iode lui donne une couleur rouge violet :

*Mastic* (sorte ordinaire).

La solution éthérée additionnée d'alcool reste limpide.

I. L'alcool dissout complètement la drogue.

A. Le chlorure ferrique colore la solution alcoolique en bleu.

*a.* L'acétate de plomb précipite la solution alcoolique. L'acide sulfurique dissout la drogue et donne une coloration rouge cerise. Le brome en vapeur ou l'eau bromée colore la solution en bleu :

*Résine de Gayac.*

*b.* L'acétate de plomb ne donne pas de précipité. L'acide sulfurique dissout la drogue et se colore en rouge brun. Le brome donne une coloration jaune :

*Caragne* (Aceyta americana).

(Peut-être *R. Tacamaque de Bourbon* du *Calophyllum Tacamaque.*)

B. Le chlorure ferrique colore la solution alcoolique en brun ou en verdâtre.

*a.* L'acétate de plomb précipite la solution alcoolique ; le précipité ne se dissout pas à chaud.

*aa.* La solution de carbonate de soude dissout en partie la drogue à la température ordinaire.

1. La solution de chloral hydraté colore le résidu de l'extrait à l'éther de pétrole en jaune, et la solution passe peu à peu au rouge violet, teinté d'un peu de bleu.
2. L'ammoniaque trouble la solution alcoolique :

*Térébenthine de Venise. — Oliban sylvestre.*

3. L'ammoniaque y produit un mélange bleuâtre :

*Colophane.*

1. L'hydrate de chloral colore le résidu de l'extrait à l'éther de pétrole en vert qui passe peu à peu au rouge violet, avec des raies bleues sur les bords.
2. L'ammoniaque trouble la solution alcoolique :

*Térébenthine ordinaire.*

3. L'ammoniaque ne trouble pas la solution alcoolique :

*Résine blanche. — Galipot.*

*bb.* La solution de carbonate ne dissout que des traces de matière.

1. L'extrait à l'éther de pétrole est incolore. L'hydrate de chloral ne colore pas la drogue ou ne se colore que faiblement en vert :

*Mastic de Bombay.*

1. L'extrait obtenu avec l'éther de pétrole est coloré en brun.

*a.* Le chloral dissout le résidu en bruu :

*Résine Mani.*

*b.* En jaune brun ou en vert. Le chloral colore peu à peu en rouge violet terne :

*Résine Caragne.*

*c.* En jaune. Le choral donne une coloration d'un beau violet, de même que le brome :

*Résine Caragne (Caranna hedionda).*

*b.* L'acétate de plomb précipite la solution alcoolique ; le précipité se dissout à chaud.

*aa.* La solution de brome colore en rouge :

*Résine de Gayac du Pérou.*

*bb.* La solution de brome ne colore pas :

*Mastic d'Alexandrie.*

*c.* L'acétate de plomb ne donne pas de précipité. L'ammoniaque donne un mélange trouble :

*Sandragon.*

II. L'alcool dissout incomplètement la drogue.

A. L'acétate de plomb donne un précipité qui ne dissout pas à chaud.

Le chloral hydraté fait apparaître peu à peu une solution bleue indigo :

*Résine de l'Eupatorium meliodoratum.*

B. L'acétate de plomb produit un trouble que la chaleur fait disparaître. La drogue est fluide.

*a.* Le brome donne une coloration jaune qui passe rapidement au violet et au bleu.

*aa.* La solution de la drogue dans l'éther de pétrole, additionnée de 3 volumes du même réactif, se trouble :

*Baume de copahu du Brésil.*

*bb.* La solution dans l'éther de pétrole, additionnée d'un excès de réactif, reste limpide :

*Baume de copahu des Antilles.*

*b*. La solution de brome se décolore :

*Baume de copahu du Brésil.*

C. L'acétate de plomb ne donne pas de précipité. La drogue est solide et franchement cristalline. La carbonate de soude ne la dissout pas à chaud.

*a*. La solution de brome donne peu à peu une coloration verte.

*aa*. L'acide chlorhydrique colore en violet ou en vert :

*Élémi (de la Nouvelle-Guinée).*

*bb*. L'acide chlorhydrique colore la drogue en brun :

*Élémi (de Kikekunemalo).*

*b*. La solution de brome donne une coloration violette :

*Élémi (Caragne de Vénézuéla).*

*c*. La solution de brome ne colore pas :

*Élémi (de l'Amyris elemifera royal).*

L'éther dissout incomplètement la drogue.
L'alcool la dissout complètement.

I. L'acide sulfurique colore en rouge cerise le résidu d'évaporation de l'extrait à l'éther de pétrole. La drogue ne renferme pas d'acide cinnamique :

*Benjoin de Siam.*

II. L'acide sulfurique ne colore pas le résidu ci-dessus ou le colore légèrement en brun clair. La drogue contient de l'acide cinnamique :

*Benjoin de Sumatra.*

III. L'acide sulfurique colore le résidu de l'extrait à l'éther de pétrole en jaune brun passant au violet :

*Baume du Pérou noir.*

L'alcool dissout la drogue incomplètement.

I. Le chlorure ferrique précipite la solution alcoolique ; le précipité ne se dissout pas dans l'alcool bouillant ni dans l'éther. Le mélange d'alcool et d'éther le dissout complètement :

*Copal du Brésil.*

II. Le chlorure ferrique ne produit pas de trouble ou n'en donne qu'un très faible qui disparaît à l'ébullition.

A. La solution éthérée est troublée par l'alcool.

*a*. L'acide chlorhydrique se colore en brun.

*aa*. La solution d'iode, ajoutée à l'extrait à l'éther de pétrole, se colore en brun et produit un précipité floconneux.

1. L'hydrate de chloral produit peu à peu une coloration vert foncé :

*Dammar vert.*

1. L'hydrate de chloral donne à peine une teinte verdâtre :

*Dammar de l'Inde.*

*bb*. La solution d'iode rougit ou reste inaltérée. Le chloral verdit :

*Dammar marbré.*

*b*. L'acide chlorhydrique se colore en rouge brique. L'hydrate de chloral passe au rouge cerise, puis au violet :

*Baume du Pérou blanc.*

B. La solution éthérée ne se trouble pas par l'alcool.

*a.* L'ammoniaque se mélange à la solution alcoolique sans la troubler.

Le brome donne une coloration bleue :

*Résine de Ceradia furcata.*

*b.* L'ammouiaque trouble la solution alcoolique.

Le brome fournit une teinte verte :

*Baume de la Mecque.*

Le chloroforme ne dissout que des traces de la drogue.

L'éther la dissout complètement.

La solution éthérée est rouge. L'ammoniaque ajoutée à la solution alcoolique ne trouble pas le liquide :

*Sandragon du Pterocarpus Draco.*

La solution éthérée est jaunâtre ou incolore.

I. La solution alcoolique n'est pas précipitée par l'acétate de plomb.

L'acide chlorhydrique alcoolisé se colore en rose :

*Résine du Podocarpus cupressinus* (var. *imbricat.*).

II. La solution alcoolique est précipitée par l'acétate de plomb; le précipité ne se dissout pas à chaud.

L'acide chlorhydrique alcoolisé se colore en brun :

*Sandaraque.*

L'éther dissout complètement la drogue.

Le chlorure ferrique précipite la solution alcoolique; le précipité ne se dissout pas dans l'alcool bouillant, ni dans l'éther.

A. Le carbonate de soude dissout la drogue et fournit un extrait violet ou carmin :

*Gomme laque de Sonora.*

B. La solution de carbonate de soude est incolore ou à peine jaunâtre.

*a.* Le mélange d'éther et d'alcool dissout la drogue entièrement.

*aa.* La solution éthérée, additionnée de trois à quatre fois son volume d'alcool, se trouble.

1. Le brome se colore peu à peu en vert :

*Copal du Brésil de l'Amazone.*

1. La solution de brome se colore en brun :

*Copal de Loango.*

*bb.* La solution éthérée additionnée de trois ou quatre fois son volume d'alcool reste limpide.

1. Le mélauge de 1 volume d'alcool et de 2 volumes d'ammoniaque dissout la résine d'une manière complète.

2. L'ammoniaque ordinaire dissout la résine d'une manière complète. surtout à chaud :

*Copal dur de Manille.*

3. L'ammoniaque dissout la résine en partie ou la fait gonfler.

4. L'ammoniaque la dissout entièrement, sauf un faible résidu blanc pulvérulent :

*Copal.*

1. L'ammoniaque fournit un mélange gélatineux :

*Copal blanc en boule d'Afrique.*

1. Le mélange d'alcool et d'ammoniaque dissout incomplètement la drogue.
2. L'ammoniaque la dissout, à l'exception d'une matière pulvérulente blanche, ou fournit un trouble laiteux.
3. La solution de brome précipite la résine sous forme de flocons :

*Copal de Kowvrie.*

1. La solution de brome fait naître peu à peu un précipité vert :

*Copal d'Akra.*

1. La solution de brome la colore en vert ou se décolore :

*Copal mou de Manille.*

1. L'ammoniaque gonfle la résine et produit un mélange gélatiniforme transparent :

*Copal.*

*b.* Le mélange d'éther et d'alcool dissout la drogue incomplètement.
*aa.* La solution éthérée, additionnée de 3 à 4 volumes d'alcool, se trouble :

*Copal du Gabon.*

*bb.* La solution éthérée, additionnée de 3 ou 4 volumes d'alcool, reste limpide.
1. L'alcool additionné d'ammoniaque dissout la drogue et fournit une solution blanche lactescente.
Le brome se colore en rouge brun :

*Copal siliceux.*

1. Le mélange d'alcool et d'ammouiaque transforme la résine eu une gelée transparente.
2. La solution de brome la colore peu à peu eu rouge :

*Copal vitreux de Sierra-Leone.*

2. La solution de brome donne une coloration jaunâtre ou vert brun :

*Copal rouge d'Angola. — C. de Zanzibar. — C. de Mozambique. — C. de Benguela. — C. de Madagascar.*

Le chlorure ferrique ne produit pas de précipité.

A. La solution alcoolique de la drogue additionnée d'ammoniaque reste limpide.
*a.* La solution éthérée de la drogue se trouble en présence do l'alcool :

*Résine de l'Euryops multifidus DC.*

*b.* La solution éthérée de la drogue reste transparente après addition d'alcool.
*aa.* L'alcool dissout la drogue entièrement. Le chlorure ferrique donne une coloration brun noir. L'ammoniaque ne trouble pas la liqueur.
1. La solution alcoolique est rouge. L'acide sulfurique colore la solution alcoolique en rouge cerise. La drogue contient de l'acide cinnamique.
2. L'acétate de plomb ne produit pas de précipité. L'extrait chloroformique est incolore :

*Résine de Xanthorrhœa quadrangularis.*

2. L'acétate de plomb produit un trouble qui ne disparaît pas à chaud. L'extrait chloroformique est rouge :

*Résine de Xanthorrhœa arborea.*

1. La solution alcoolique est jaune et produit un précipité, après addition d'acétate de plomb. La solution alcoolique se colore en vert au contact de l'acide sulfurique. Point d'acide cinnamique :

*Résine de Xanthorrhœa jaune.*

*bb.* L'alcool dissout la drogue incomplètement. Le chlorure ferrique colore la solution en vert ou en noir.

1. L'acétate de plomb ne produit pas de précipité. La solution de carbonate de soude est jaune d'or :

*Gomme-gutte.*

1. L'acétate de plomb fait naître un précipité violet. La solution de carbonate de soude est violette :

*Gomme laque.*

B. La solution alcoolique additionnée d'ammoniaque devient trouble.

*a*. La drogue contient de l'acide cinnamique.

*aa*. L'acétate de plomb ne produit pas de précipité. L'hydrate de chloral se colore faiblement en vert :

*Baume de Liquidambar.*

*bb*. L'acétate de plomb donne un trouble qui disparaît à la chaleur. L'hydrate de chloral produit une coloration bleuâtre qui passe lentement au violet :

*Baume de Liquidambar styraciflua.*

cc. L'acétate de plomb produit un précipité qui ne disparaît pas à chaud.

1. La drogue est fluide.
2. Le chlorure ferrique donne à la solution une teinte plus foncée. L'hydrate de chloral fournit une solution violet clair :

*Baume de Tolu liquide.*

2. Le chlorure ferrique colore la solution en vert. L'hydrate de chloral y produit également une teinte verdâtre :

*Storax liquide.*

1. La drogue est solide.
2. Sa solution éthérée se trouble après addition d'alcool.
3. La solution chloroformique est jaune d'or, avec fluorescence verte. Le brome donne une coloration rouge :

*Storax calamitus.*

3. La solution chloroformique est jaune ou jaune brun, sans fluorescence.
4. Le chlorure ferrique donne une coloration verte :

*Storax calamitus.*

4. Le chlorure ferrique donne une coloration brunâtre :

Autre sorte de *Storax calamitus.*

2. La solution éthérée, traitée par l'alcool, reste limpide.
3. Le chlorure ferrique colore en vert :

Autre sorte de *Storax calamitus.*

3. Le chlorure ferrique donne une coloration brunâtre.
4. L'acétate de plomb fait naître un précipité rouge.
5. La solution chloroformique est rouge :

*Storax calamitus ancien.*

5. La solution chloroformique est jaune ou jaune brun :

*Storax calamitus.*

4. L'acétate de plomb donne un précipité jaune :

*Storax calamitus.*

*b*. La drogue ne renferme pas d'acide cinnamique.

*aa*. La solution éthérée se trouble en présence de l'alcool. L'hydrate de chloral colore peu à peu en jaune verdâtre :

*Résine d'Euphorbe Tiracalli.*

*bb*. La solution éthérée additionnée d'alcool reste limpide.

1. La drogue contient du soufre.
2. Elle fournit de l'ombelliférone par distillation sèche.
3. Le résidu de l'évaporation de la solution, obtenue à l'aide de l'éther de pétrole, est coloré en jaune rougeâtre par l'acide chlorhydrique concentré. L'hydrate de chloral donne une coloration verte :

*Sagapenum de Perse.*

3. L'acide chlorhydrique concentré fait naître une coloration violette. L'hydrate de chloral produit une coloration rouge framboise ou violette :

*Sagapenum du Levant.*

3. L'acide chlorhydrique ne colore pas. La solution de la drogue est brun jaunâtre, avec une fluorescence bleue. L'acide azotique concentré colore la résine en vert malachite :

*Asa fœtida ordinaire.*

2. La drogue ne fournit pas d'ombelliférone.
3. Elle se colore en brun rouge au contact d'une solution de carbonate de soude; la coloration ne se modifie pas quand on ajoute de l'acide acétique à la solution. L'acétate de plomb ne produit pas de précipité. L'acide azotique ne colore pas :

*Asa fœtida de Ferula alliacea.*

3. Le carbonate de soude produit une émulsion qui ne peut être filtrée à travers le papier.
4. L'acétate de plomb ne produit pas de précipité. La solution d'iode n'est pas altérée. L'hydrate de chloral donne une coloration verte :

*Bdellium de l'Inde.*

4. L'acétate de plomb fait naître un précipité, soit instantanément, soit au bout de quelques minutes seulement, qui se dissout à chaud. La solution d'iode reste intacte. L'hydrate de chloral devient rose :

*Bdellium d'Afrique.*

1. La drogue ne contient pas de soufre.
2. L'alcool la dissout complètement.
3. L'acétate de plomb n'y produit pas de précipité. La solution jaune brun dans l'acide sulfurique devient violette par addition d'alcool :

*Résine d'Orenbourg.*

3. L'acétate de plomb ne précipite pas. La solution sulfurique brune devient trouble par addition d'alcool :

*Baume de Rakasir.*

2. L'alcool dissout la drogue incomplètement.
3. Le mélange éthéro-alcoolique la dissout entièrement. L'hydrate de chloral colore le mélange peu à peu en vert foncé. L'éther de pétrole la dissout presqu'entièrement :

*Baume de Gurjun.*

3. Le mélange éthéro-alcoolique la dissout sans résidu.
4. La drogue fournit de l'ombelliférone à la distillation sèche.
5. Le résidu d'évaporation de l'extrait à l'éther de pétrole se colore par l'acide chlorhydrique concentré et par le chloral.
6. La solution chlorhydrique est jaune rouge. Celle de l'hydrate de chloral est verte :

*Galbanum de Perse.*

6. La solution chlorhydrique est rouge violette. L'hydrate de chloral donne une teinte d'un vert terne, bordée de rose :

*Galbanum du Levant, existant actuellement dans le commerce.*

6. La solution chlorhydrique est bleue violacée. Celle du chloral rouge carmin :

*Galbanum du Levant plus ancien.*

5. La solution chlorhydrique est incolore. L'hydrate de choral donne une coloration rouge brun :

*Résine ammoniaque d'Afrique.*

4. La drogue ne fournit pas d'ombelliférone.
5. La solution d'hypochlorite de chaux donne une coloration jaune orange :

*Gomme ammoniaque de Perse.*

5. L'hypochlorite ne colore pas.
6. L'acétate de plomb ne produit pas de précipité.
7. La solution d'iode ne s'altère pas.
8. La solution de carbonate de soude est incolore et ne se trouble pas après saturation par l'acide acétique. L'hydrate de chloral donne une teinte brun grisâtre :

*Oliban.*

8. La solution de carbonate de soude est colorée en jaune brun. Sursaturée par l'acide acétique, elle se trouble ou reste limpide. L'hydrate de chloral produit une coloration brune violacée terne :

*Ladanum.*

7. La solution d'iode n'est pas altérée. L'hydrate de chloral ne produit pas de coloration :

*Myrrhe de l'Inde.*

6. L'acétate de plomb précipite la solution.
7. La solution de brome la colore en rouge violet. L'hydrate de chloral fait naître une teinte d'un superbe violet :

*Myrrhe commune.*

7. La solution de brome ne produit qu'une faible coloration.
8. Le chlorure ferrique colore en vert foncé. L'hydrate de chloral ne donne lieu à aucun phénomène de coloration. L'extrait à l'éther de pétrole évaporé laisse un résidu huileux :

*Opoponax.*

8. Le chlorure ferrique colore en brun.
9. La solution de carbonate de soude d'un beau jaune, ne s'altère pas après sursaturation par l'acide acétique. L'hydrate de chloral produit une coloration jaune verdâtre. L'extrait à l'éther de pétrole fournit, après évaporation, un composé cristallin :

*Résine d'Euphorbe.*

9. La solution de carbonate sursaturée par l'acide acétique fournit un précipité floconneux. L'hydrate de chloral donne une coloration violette, avec raies bleuâtres sur les bords :

Autre sorte de *Ladanum.*

7. L'acétate de plomb donne un trouble peu apparent qui ne disparaît pas à chaud. La solution de carbonate de soude fournit un liquide lactescent qui passe trouble à travers les filtres :

*Archipine.*

§ **147.** — Étant donné que l'on puisse, à l'aide de l'éther, extraire des substances de leurs solutions alcalines, ainsi que cela a été dit § 44, sans addition préalable d'acide, il importe d'examiner si ces mêmes substances sont solubles dans les carbonates alcalins et si l'on parvient à les éliminer ultérieurement au

moyen du même véhicule. La fluorescine de la pivoine se trouve dans ce cas (1); elle s'obtient même beaucoup plus pure, après extraction du carbonate qui n'a pas d'action sur elle, tandis que l'alcali caustique la décompose en partie. Il ne serait pas sans intérêt, en outre, de rechercher si le périsperme d'autres plantes renferme ou non des composés fluorescents, plus ou moins analogues à celui de la pivoine.

La fluorescine de la pivoine est difficilement soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans le chloroforme et la benzine, et insoluble dans l'éther de pétrole. Dissoute dans l'eau à la température de 50°, elle est précipitée par la gélatine, mais non par l'acétate neutre de plomb, ni par l'acétate de cuivre. L'acide chlorhydrique étendu bouillant la colore en vert foncé. Cette substance colorée se dissout dans l'éther, après agitation, et devient rouge violet, après addition d'acétate de soude. L'eau de chaux étendue, de même que l'ammoniaque libre, très diluée, ou encore de l'eau de puits légèrement calcaire, colorent la fluorescine, petit à petit en rouge, quand on abandonne ses solutions à l'air.

§ **148.** — Quand on traite les liquides éthérés (voir § 36 à 46) par des solutions alcalines, il ne faut pas négliger d'examiner s'il se produit des colorations rouges. Dans ce cas on peut avoir affaire à des dérivés d'anthraquinone, à de l'acide chrysophanique, de l'émodine, de l'acide frangulique, de l'alizarine, de la purpurine, etc., etc.

Toutes ces substances se dissolvent dans de l'eau, légèrement alcalinisée soit par la potasse ou l'ammoniaque, et se reprécipitent de nouveau, après addition d'une faible quantité d'acide. Elles ne se trouvent pas toujours à l'état libre, dans les plantes fraîches, ou desséchées avec soin, mais entrent dans leur composition sous forme de glucosides (2) solubles dans l'eau, tels que la franguline, la chysophane, l'acide rubérythrique, etc., etc.

Nous indiquerons ici les caractères différentiels des composés dont il vient d'être question :

L'*acide chrysophanique*, obtenu soit par extraction de la rhubarbe ou des feuilles de séné (3), est presque insoluble dans l'eau, d'où on peut l'extraire facilement par l'éther, surtout après addition préalable d'un acide à ses combinaisons salines. L'alcool et l'acide acétique en dissolvent d'autant plus qu'ils sont plus concentrés (1$^{cc}$ d'alcool à 86 p. 100 dissout 0$^{gr}$,00017 à 20°, et 1$^{cc}$ d'acide acétique cristallisable en dissout 0$^{gr}$,00046).

Il est difficilement soluble dans l'éther de pétrole. Il est soluble dans la benzine et le chloroforme, surtout à chaud. Chauffé dans un tube, il peut se sublimer et se présente alors sous forme de rhomboèdres très allongés d'un jaune vif, dichroïques, fusibles à 162°. Il se dissout dans l'eau alcaline ou dans l'alcool, additionné d'une faible proportion de potasse, en fournissant un liquide d'un

(1) *Arch. f. Pharm.*, 3e série, t. IX, p. 432, 1879.

(2) Dragendorff, Analyse des rhubarbes : *Pharm. Zeit. f. Russland*, 1878, p. 65-97; et *Pharm. Journ. a. Trans.*, 1879, t. IX, p. 933.

(3) Keussler, *Dissert. Dorpat*, 1879; et *Pharm. Zeit. f. Russl.*, 1878, p. 257. — Kubly. *Dissert. Dorpat*, 1865; et *Pharm. Zeit. f. Russl.*, 1866, p. 429.

très beau rouge qui présente au spectroscope un certain nombre de bandes d'absorption. Sa propriété de se colorer, sous l'influence des alcalis caustiques, peut être mise à profit pour rechercher l'acide chysophanique. dans les préparations microscopiques.

[Mais il est préférable d'employer de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux, puisque ces deux bases donnent naissance à des composés insolubles.]

L'*émodine* possède un grand nombre de caractères communs avec ceux de l'acide chrysophanique, mais elle en diffère par son insolubilité dans la benzine et par une solubilité plus grande dans l'éther et l'alcool. Elle fond entre 245 et 250° et se dépose de sa solution acétique sous forme d'aiguilles très fines.

L'*érythrorétine* et la *phéorétine* contenus dans la rhubarbe et constituant également des produits de dédoublement de l'acide chrysophanique, sont difficilement solubles dans l'éther, mais très solubles dans l'alcool. Le premier se colore en pourpre, le second en rouge brun sous l'influence des alcalis (1).

La *chysarobine*, provenant de la poudre de Goa (2), est soluble dans la benzine bouillante; elle se dissout avec une coloration jaune dans l'acide sulfurique concentré, tandis que l'acide chysophanique, dans les mêmes circonstances, donne du rouge. Une solution concentrée de potasse caustique la dissout en fournissant un liquide jaune, à fluorescence verte, qui rougit peu à peu au contact de l'air; sursaturée ensuite par un acide, elle donne lieu à un précipité d'acide chrysophanique.

L'*acide frangulique* se présente sous forme d'une poudre cristalline, composée d'aiguilles hexagonales, sans dichroïsme. Il fond à 255°. 1$^{cc}$ d'acide acétique cristallisable en dissout 0$^{gr}$,00235 à 18°; 1$^{cc}$ d'alcool à 96 p. 100, en dissout 0$^{gr}$,018.

Ses solutions alcalines, alcooliques ou aqueuses, sont rouge foncé et diffèrent un peu, au point de vue de leurs propriétés spectroscopiques, de celles de l'acide chrysophanique. Les phénomènes d'absorption des couleurs se présentent dans l'ordre suivant : en admettant que le zéro du micromètre, superposé au spectre, corresponde au rouge extrême et le degré 100 à la fin du violet, on remarque que l'acide chrysophanique absorbe une certaine quantité de lumière entre les degrés 0 et 13; que la lumière passe inaltérée entre 13 et 34°; que les rayons sont de nouveau faiblement absorbés entre les degrés 34 et 48 et qu'à partir de ce dernier, le reste du spectre devient complètement invisible.

Pour l'acide frangulique, les rayons du rouge extrême sont absorbés entre les degrés 0 et 18; à partir de là, jusqu'au degré 38, la lumière passe intacte; mais elle est absorbée entièrement depuis ce point; de sorte que le reste du spectre n'est plus visible.

*Alizarine*. Cette substance se présente sous la forme de prismes rouge orange, presque complètement insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et les solutions alcalines faibles. Elle fond à 215° et se sublime sans altération. Ses solutions alcalines sont violettes et sont précipitées en rouge pourpre en présence des sels de calcium, de baryum et de plomb. Vogel (3) a étudié son spectre d'absorption qui consiste en une première bande double à la

(1) Kubly, *Pharm. Zeit. f. Russland*, 1867, p. 603.
(2) *Ber. d. d. ch. Ges.* 1878, p. 1603.
(3) *Ber .d. d. ch. Ges.* 1877, p. 157.

raie *d*, une autre au devant de D qui se prolonge un peu au delà de la droite de cette même raie. Quand on ajoute de l'ammoniaque à une solution d'alizarine, on obtient une bande diffuse, à contours peu nets, entre les raies D et F.

*Purpurine.* Son spectre d'absorption est constitué par deux bandes, peu distinctes, l'une à la gauche, l'autre à la droite de E. En solution alcaline dans l'alcool, elle fournit une bande d'absorption, très bien accentuée dans le bleu; une seconde, non moins nette, entre F et E; une troisième de même intensité entre E et D, et une dernière plus faible en *d*. Les caractères différentiels entre ces deux composés sont si tranchés qu'on parvient, à l'aide du spectroscope, à reconnaître sans difficulté le mélange de 1 p. 100 de purpurine dans l'alizarine.

Lorsqu'il s'agit de déterminer, inversement, la présence de l'alizarine dans la purpurine, l'examen précédent ne donne aucun résultat. On peut toutefois résoudre le problème, en opérant de la manière suivante, d'après les indications de Schunk et Rœmer (1) : on dissout le mélange dans l'eau alcalinisée par la soude caustique, on l'expose à l'air, jusqu'à décoloration presque complète, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on agite la liqueur avec l'éther qui dissout l'alizarine non altérée; on évapore la solution éthérée, on reprend le résidu par de l'alcool auquel on ajoute une nouvelle quantité de potasse ou de soude caustique et l'on soumet le liquide une seconde fois au spectroscope. Les bandes d'absorption que l'on observe alors sont uniquement dues à la présence de l'alizarine.

Les courbes représentées par les figures 4, 5, 6 (Pl. I), correspondent aux chiffres dont il a été question au § 20. On y trouve, en outre, les spectres d'absorption d'autres matières colorantes, telles que l'hématoxyline, la chlorophylle, sur lesquelles nous reviendrons plus tard.

La *purpurine* fond à 253°; elle se présente sous forme d'aiguilles rouge orange, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, plus facilement dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine bouillante. Elle se dissout également dans l'alun avec une couleur jaune rougeâtre, avec fluorescence verte. Les alcalis caustiques la dissolvent en prenant une teinte pourpre; mais elle est difficilement soluble dans une solution alcoolique de soude. L'eau de chaux, de même que l'eau de baryte, la précipitent de ses solutions.

L'*érythrosclérotine* ou la *sclerérythrine*, extraite du seigle ergoté, par Dragendorff et Padwissotzky (2) présente une très grande analogie, avec la purpurine et lui est très probablement identique.

L'alizarine ne préexiste probablement pas dans la garance, mais constitue un produit de dédoublement de l'acide rubérythrique, un glucoside, qui à son tour provient de la transformation d'un autre composé, le *rubian*. Ce dernier est soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude; ses solutions aqueuses ne sont précipitées ni par l'alun, ni par les sels de plomb; mais on ne l'a pas encore obtenu à l'état de pureté jusqu'alors. Il se dissout dans les solutions alcalines bouillantes, en se colorant en rouge et fournit, comme produits de dédoublement, de l'alizarine, de la rubirétine, de la vérantine, de la rubiadine et de la glucose. Les acides étendus

(1) *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak.*, t. VI, p. 154, 1876.
(2) *Ber. d. d. ch. Ges.*, 1877, p. 175.

**Bandes d'absorption de diverses matières colorantes (pl. I).**

| G F b E D d C B A<br>115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 | |
|---|---|
| 1 | Acide chrysophanique en solution aqueuse alcaline. |
| 2 | Acide frangulique en solution aqueuse alcaline. |
| 3 | Alizarine en solution alcoolique potassique. |
| 4 | Alizarine en solution alcoolique ammoniacale. |
| 5 | Purpurine en solution alcoolique ammoniacale. |
| 6 | Purpurine en solution alcoolique potassique. |
| 7 | Haematoxyline en solution aqueuse étendue. |
| 8 | La même additionnée d'ammoniaque. |
| 9 | Décoction de bois de Fernambouc additionnée d'ammoniaque (brésiline). |
| 10 | Décoction de bois de santal rouge (santaline). |
| 11 | Orcanette, solution alcoolique (alcannine). |
| 12 | Curcumine en solution alcoolique étendue. |
| 13 | Chlorophylle en solution alcoolique fraîche. |
| 14 | Le même en solution alcoolique ancienne. |

fournissent des produits analogues. Les solutions alcalines étendues froides, de même que l'eau de baryte donnent naissance à de l'acide rubianique.

L'*acide rubérythrique* est facilement soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise sous forme d'aiguilles soyeuses, brillantes; il se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge de sang et précipite de ses solutions alcooliques, par l'acétate de plomb, sous forme d'une poudre rouge cinabre. Les acides étendus bouillants le dédoublent en glucose et alizarine. D'après Stenhouse, il est identique avec la morindine, de même que l'alizarine l'est avec le morindon, et la purpurine avec la munjistine (Voir les travaux de Schunk, Rochleder, Stenhouse, dans la *Chimie organique* de Gmelin).

Pour ce qui concerne la *rhamnine*, la *xanthorhamnine* et la *chrysorhamnine* nous renvoyons le lecteur aux recherches de Fleury et Biswanger (1), Ortlieb Liebermann et Hœrmann (2).

La *rhinacanthine*, extraite de l'écorce du Rhinacanthus communis, par Liborius (3), présente également une certaine analogie avec les dérivés de l'anthraquinone. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther et les solutions alcalines étendues, mais insoluble dans l'eau pure et l'eau acidulée. Les alcalis la colorent en rouge; les acides en vert.

L'*alkannine* est un principe colorant rouge, soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, l'alcool, les huiles grasses et les huiles volatiles, insoluble dans l'eau. Son spectre est représenté figure 11, planche I. Elle est incristallisable. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur violette, les alcalis caustiques avec une couleur bleue; sa solution alcoolique additionnée d'ammoniaque est verte.

La *bixine* (4) se comporte d'une manière analogue en présence de l'eau, de l'alcool et de l'éther. Elle se dissout dans les solutions alcalines aqueuses, mais moins bien dans les solutions alcalines alcooliques. L'acide sulfurique concentré lui donne une teinte bleue.

La *curcumine* (5) est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool qu'elle colore en jaune; soluble aussi dans les alcalis caustiques avec coloration brune. Son spectre d'absorption est représenté figure 12, planche I.

L'*acide cambogique* (6) est coloré en rouge par l'acide sulfurique.

Nous mentionnons enfin la *groenhartine*, l'*acide taïgusique* (7) et l'*acide pipitzahoïque* (8) comme appartenant à cette même série de composés.

§ **149.** — Pour s'assurer si les substances que nous venons d'énumérer appartiennent ou non à la série de l'anthracène, on les soumet dans un tube à analyse organique à l'action de la poudre de zinc et l'on recueille dans une cornue les

(1) *Journ. de Pharm. et Ch.*, t. XXVII, p. 666.

(2) *Bull. de la Soc. de Mulhouse*, t. XXX, p. 16. — *Ber. d. d. Ch. Gesell*, t. XI, p. 1618 1878.

(3) Sitz, *Ber. d. Dorpater Naturf. Gesell.*, 1879, p. 277.

(4) Stein, *Chem. Centralbl.*, 1867, p. 939.

(5) Suida et Daube, *J. f. prakt. Chem.*, t. CIII, p. 474, 1868.

(6) *Phil. Magaz.*, 1839, p. 281. — *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1843, t. XLV, p. 72.

(7) *J. f. prakt. Chem.*, t. XCIX, p. 1, 1866. — *Jahrb. f. Pharm.*, 1866, p. 165.

(8) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. XCV, p. 188, 1855.

produits de décomposition qui consistent en anthracène et méthylanthracène, sous forme de dépôts cristallins. Le premier, fusible à 213°, possède une fluorescence bleue. Il est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine. Sa solution benzinique forme un précipité rouge, après addition d'acide picrique. Le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse le transforme en anthraquinone. La présence de ce composé indique que la substance qui l'a fourni constitue un dérivé anthracénique. Mais quand on obtient, d'après l'opération décrite ci-dessus, du méthylanthracène, on a affaire à un dérivé méthylé de l'anthracène.

Le méthylanthracène possède également une fluorescence bleue très marquée; il est fusible à 200°; précipite en rouge foncé, sous forme de composé cristallin, par l'acide picrique et donne par le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de l'anthraquinone carbonique, difficilement soluble dans les solutions alcalines et fusible à 278°.

La méthylanthracène est peu soluble dans l'éther, l'alcool et l'acide acétique glacial, mais facilement soluble dans le sulfure de carbone et la benzine.

**§ 150.** — L'*hématoxyline* se caractérise facilement par la coloration violette intense au contact des alcalis caustiques. Le résidu de son extrait éthéré (voir § 38) se dissout facilement dans l'eau pure ou légèrement acidifiée. Elle réduit la solution cupro-potassique, les sels d'argent et de mercure et ne se laisse pas sublimer.

Pour l'extraire du bois de campêche, on emploie d'abord de l'eau additionnée d'un peu d'acide sulfureux, puis on épuise l'extrait aqueux par de l'éther. Son spectre d'absorption se trouve représenté par les figures 7 et 8, planche I.

La *brésiline* est également soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau. Elle se colore en rouge carmin par l'ammoniaque et les alcalis. Cette coloration disparaît par addition de poudre de zinc, à chaud, et se reproduit de nouveau au contact de l'air. La figure 9, planche I donne une idée de son spectre d'absorption. Quand on la fait bouillir avec du bioxyde de plomb elle devient fluorescente.

La *santaline* en solution éthérée est jaune; en solution alcoolique, rouge. Elle est très peu soluble dans l'eau. Mais elle se dissout avec une coloration violette, sous l'influence de la potasse caustique et se précipite de cette solution par addition de chlorure de baryum. Son point de fusion est à 104°. Elle ne se sublime pas et ne donne pas d'anthracène dans les mêmes circonstances que l'alizarine. Nous indiquons les bandes d'absorption dans la figure 10, planche I.

**§ 151.** — Quand on épuise par l'eau le résidu de l'extrait éthéré, on peut en retirer de l'*acide gallique*, de la *catéchine* et de la *pyrocatéchine* d'après le § 38. On les obtient sous forme d'aiguilles cristallines, après évaporation lente de leurs solutions sous la cloche à acide sulfurique. Ce dernier résidu, ou bien encore sa solution aqueuse, soumis à l'action de l'éther ou de l'éther acétique fournit alors le composé à l'état de pureté.

Quand on a affaire à de l'*acide gallique* ou à de la *catéchine* en proportion assez notable, on peut les purifier par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante (l'acide gallique exige pour se dissoudre 33 p. 100 d'eau froide, la ca-

téchine, 4 000). L'acide gallique chauffé entre deux verres de montre fournit du pyrogallol, tandis que la catéchine se transforme en pyrocatéchine (§§ 38 et 42). L'acide sulfurique concentré dissout l'acide gallique à froid sans le colorer; cette solution prend une teinte rouge vineux ou cramoisi quand on la chauffe. En ajoutant de l'eau, il se précipite de l'acide rufigallique qui devient bleu sous l'influence de la potasse caustique. Quand on n'obtient que des traces de ce composé bleu, on peut l'extraire en plus forte quantité, en agitant la solution avec de l'éther acétique, évaporant et ajoutant de la potasse au résidu.

La potasse donne avec l'acide gallique des solutions qui varient du vert au rouge ou rouge brun. Les sels ferreux et ferriques produisent avec lui les mêmes réactions qu'avec le tannin, mais la gélatine ne le précipite pas. Le nitrate d'argent, de même que le réactif cupro-potassique sont réduits. Il est précipité par l'acétate de plomb et se combine avec l'hydrate de plomb, après une digestion plus ou moins prolongée. Mais ces combinaisons ne sont pas tout à fait insolubles; de plus, elles n'ont pas une composition constante, de sorte qu'elles ne sauraient servir à des déterminations quantitatives.

Quand on fait bouillir des solutions étendues (1 : 2500) d'acide gallique avec une solution d'oxyde de plomb dans la potasse, on obtient une coloration qui peut varier du rose au violet et qui conserve sa nuance pendant fort longtemps (Klunge).

La *catéchine* donne avec l'acide sulfurique concentré, à chaud, une coloration pourpre, puis noire. Dissoute dans des solutions étendues de potasse caustique ou d'ammoniaque, ou dans leurs carbonates, et maintenue à l'air pendant plus ou moins longtemps, elle colore ces liquides en rose, rouge vif, rouge foncé et peu à peu en noir.

Le sulfate ferreux ne la colore pas au début, mais peu à peu la solution devient verte. La solution incolore prend une teinte violette au contact de l'acétate de soude et se trouble plus tard, en raison de la formation d'un précipité noir.

Une trace de chlorure ferrique donne dans ses solutions une coloration verte, mais un excès de réactif décolore la solution et fait naître peu à peu un précipité brun. Elle n'est pas précipitée par la gélatine; elle réduit les sels d'argent et de cuivre de la même manière que l'acide gallique. On ne peut utiliser son précipité plombique pour le dosage, parce qu'il s'altère rapidement à l'air, et devient rouge. Le meilleur procédé de dosage de la catéchine et de l'acide gallique consiste à épuiser leurs solutions aqueuses par l'éther ou l'éther acétique, à peser les résidus de l'évaporation de ces liquides, ou mieux encore à titrer les solutions aqueuses, correspondantes à ces résidus, par l'hypermanganate de potasse (v. § 52, VII; §§ 53 et 165).

La *pyrocatéchine* est très soluble dans l'alcool, fusible à 112° et sublimable. Les alcalis la colorent en vert, puis en noir, surtout au contact de l'air. Le sulfate ferreux la colore également en vert foncé. Elle réduit les sels d'or, d'argent et de cuivre en solution alcaline. Elle est précipitée par l'acétate de plomb, et le précipité est soluble dans l'acide acétique cristallisable. Elle n'est point précipitée par la gélatine.

**§ 152.** — Le *quercitrin* et la *quercétine*, quoique très faiblement solubles

dans l'éther, peuvent néanmoins se trouver dans le produit de l'épuisement des végétaux par ce véhicule. Tous deux sont très peu solubles dans l'eau froide ; la quercétine l'est même dans l'eau chaude. Mais ils sont solubles dans l'alcool, dans les alcalis étendus et dans l'ammoniaque, d'où ils se déposent, après refroidissement, sous forme de masses aiguillées très fines.

Le chlorure ferrique colore la solution alcoolique de quercitrin en vert, celle de la quercétine en rouge.

L'acétate triplombique donne avec le quercitrin un précipité orange, avec la quercétine un précipité rouge brique.

Les sels d'or et d'argent sont réduits par les deux, de même que la solution cupro-potassique, surtout à chaud.

Les acides dilués dédoublent, à la chaleur, le quercitrin en isodulcite et en quercétine. Ce résultat toutefois est contesté par Lœwe qui prétend que, dans cette réaction, il n'y a qu'élimination d'eau.

L'alcool amylique enlève le quercitrin à ses dissolutions aqueuses. La benzine, l'éther de pétrole, le chloroforme et le sulfure de carbone ne le dissolvent pas. Il fond entre 130 et 133°.

[Il existe un certain nombre de composés qui présentent une grande analogie avec le quercitrin : nous citerons entre autres la *rutine* (1), la *robinine* (2), la *sophorine* (3), la *violaquercitrine* (4) et la *quercœscitrine* (5). Cependant ils se différencient du quercitrin en ce qu'ils ne fournissent pas, comme produits de dédoublement, de l'isodulcite, mais une glucose fermentescible, en proportions variables; ils donnent naissance en outre (c'est le cas notamment pour la sophorine) à d'autres produits très voisins de la quercétine, au point de vue de la composition et des propriétés, sans cependant lui être identiques.

Le dédoublement du quercitrin fournit 61,21 p. 100 de quercétine et 46,27 p. 100 d'isodulcite. Celui de la rutine extraite des câpres d'Allemagne (Caltha palustris L., populage) en fournit 47,84 p. 100 du premier produit et 57,51 p. 100 du second. Avec la rutine, de *Ruta graveolens*, on en obtient 45,44 et 53,67 p. 100. La queraescitrine en se dédoublant fournit 56,30 p. 100 de sucre. La robinine, 37,96 p. 100 de quercétine. La violaquercitrine produit 48,61 p. 100 de quercétine et 55,77 p. 100 de sucre, en même temps qu'une faible proportion d'une substance fluorescente.]

Le rhizome du Podophyllum peltatum renferme un composé analogue à la quercétine, et en outre trois autres produits : la *podophylloloxine*, le *picropodophyllin*, et l'acide *podophyllique*.

Le premier est très soluble dans l'éther et le chloroforme, insoluble dans l'éther de pétrole et dans l'eau, fusible entre 115° et 120°. Le picropodophyllin est facilement cristallisable, soluble dans l'alcool à 95 p. 100 dans l'éther et le chloroforme.

[(1) *Ch. Centralb.*, 1862, p. 766, Zwenger et Dronke.
(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.*, t. I, p. 257, 1861, Zwenger et Dronke.
(3) *Ber. d. d. Chem. Gesell.*, 1882, t. XV.
(4) Sitz. *Ber d. Dorpater Naturforsch. Gesellsch.*, 1882, p. 343, Mandelin.
(5) *Ann. d. Chém. u. Pharm.*, t. CXII, p. 112, 1856, Rochleder.]

L'acide podophyllique enfin est insoluble dans l'eau de chaux et dans l'ammoniaque.

Le *gentisin* est beaucoup plus difficilement soluble dans l'éther que le quercitrin puisqu'il faut au moins 2 000 p. de ce véhicule, à froid, pour en dissoudre une; il reste par conséquent dans l'extrait alcoolique des plantes.

Il se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, brillantes, d'un jaune pâle et peut se sublimer en partie sans altération. Il exige pour se dissoudre 5000 parties d'eau froide, 3850 d'eau bouillante, 455 d'alcool froid et 62,5 d'alcool bouillant.

Les sels ferriques le précipitent en rouge brun de ses solutions alcooliques. La potasse en fusion le dédouble en acide acétique, phloroglucine et acide gentianique, isomère avec l'acide protocatéchique (§ 42). Ce dernier composé se colore en bleu foncé en présence du chlorure ferrique, en rouge vif par la potasse caustique et fournit, au contact de ce réactif, de l'hydroquinone, à la température de 169° (1).

Nous renvoyons nos lecteurs aux sources d'origine des travaux relatifs à la *thujine* par Rochleder et Kawalier (2) à la *rutine* et à la *robinine* par Zwenger et Drake, et à la *lutéoline* étudiée en même temps par Moldenhauer (3), Schutzenberger, Paraf et Rochleder (4).

**§ 153.** — Nous devons ranger au nombre des substances solubles dans l'éther et susceptibles d'être extraites du résidu d'évaporation de la solution éthérée, un certain nombre de résines à fonction glucosidique, parmi lesquelles nous citerons la *jalapine* de l'Ipomœa orizabensis. Ce produit est également soluble dans l'alcool et se dédouble sous l'influence des acides étendus, de l'acide chlorhydrique, par exemple, en glucose et en jalapinol.

Traitée par la soude caustique, la jalapine se transforme en acide jalapique. Ce dernier, éliminé de sa combinaison sodique, après addition d'un acide minéral, se dissout dans l'eau; mais il est insoluble dans l'éther.

Le *jalapinol* se trouve dans la résine de scammonée et préexiste probablement dans la racine qui la fournit.

La *tampicine* du jalap de Tampico présente la plus grande analogie avec la jalapine, mais en diffère par sa constitution élémentaire.

La *convolvuline* du véritable jalap ressemble, presque en tous points, à la jalapine : la différence entre les deux porte sur l'insolubilité de la première dans l'éther.

Nous en dirons autant de la turpéthine dont la composition diffère de celle de la jalapine.

Tous ces glucosides se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge amaranthe.

**§ 154.** — *Dosage de la santonine dans les semences de l'Artemisia contra. Semen Cinæ levanticum).*

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. VIII, p. 684.
(2) *Ch. Centralb.*, 1858, p. 449.
(3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. C, p. 180, 1850.
(4) *Compt. rend.*, t. LII, p. 92, 1861. — *J. f. prak. Chem.*, t. XCIX, p. 433, 1867.

On épuise 15 à 20 grammes de matière par 200$^{cc}$ d'une solution de soude au 1/10, au bain-marie pendant 2 heures, on filtre et on lave à l'eau distillée. On concentre les liquides jusqu'au 1/5; on neutralise le résidu par de l'acide chlorhydrique et on lave le précipité sur filtre avec 15 à 20$^{cc}$ d'eau distillée. On lave ensuite ce précipité avec une solution de soude caustique à 8 p. 100 et lorsque le dépôt prend un aspect cristallin, on l'enlève pour le joindre ultérieurement au reste de la santonine. La liqueur filtrée provenant du traitement à l'acide chlorhydrique est additionnée d'une nouvelle quantité de ce réactif et épuisée à trois reprises différentes par 15 à 20$^{cc}$ de chloroforme; on lave à l'eau les liquides chloroformiques et on les évapore. On dissout le résidu de l'évaporation dans la plus petite quantité possible d'une solution alcaline; on filtre s'il est nécessaire. Le liquide est sursaturé par de l'acide chlorhydrique et au bout de 2 à 3 jours, on recueille sur filtre les cristaux de santonine qui se sont formés. On les lave au moyen de 10 à 20$^{cc}$ d'une solution de soude à 8 p. 100, on dessèche à 110° et l'on pèse. On obtient de la sorte environ 0$^{gr}$,002 de santonine pour 10$^{cc}$ de la liqueur aqueuse primitive, et si l'on fait usage de solution de soude pour lavage du précipité, on peut ajouter à ce nombre 0$^{gr}$,003 de produit pour chaque 10$^{cc}$ de liqueur alcaline.

Au lieu de soude caustique on peut employer de l'eau de chaux pour épuiser la matière. On prend dans ce cas 200$^{cc}$ d'eau de chaux, 400$^{cc}$ d'eau pour 15 à 20 grammes de semences; on laisse en digestion au bain-marie pendant 6 heures, puis on fait bouillir pendant une demi-heure; on filtre, et l'on procède à une nouvelle opération en employant 10$^{cc}$ d'eau de chaux pour 200$^{cc}$ d'eau. On évapore les liquides à 30$^{cc}$, on sursature par de l'acide chlorhydrique; on filtre, on lave le précipité avec une solution de soude à 8 p. 100. On abandonne la liqueur filtrée dans un endroit frais et au bout de 5 à 6 jours on peut recueillir les cristaux. Les eaux mères sont épuisées ensuite par le chloroforme en vue d'en extraire les dernières traces de santonine.

La santonine est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'éther, dans l'alcool bouillant et dans les liquides alcalins. Elle est fusible à 169°, se colore en jaune à la lumière, se dissout dans l'alcool alcalinisé avec une teinte carmin qui disparaît de nouveau au bout d'un certain temps. La solution dans l'acide sulfurique concentré est incolore.

Lorsqu'on dissout la santonine dans l'acide sulfurique concentré qu'on chauffe à 150° et qu'on ajoute ultérieurement quelques gouttes de chlorure ferrique on obtient une solution qui passe du rouge au violet.

§ **155.** — Parmi les substances qui se trouvent également dans l'extrait éthéré nous citerons entre autres :

1° la *picrotoxine*. Elle est soluble dans l'eau chaude, dans la proportion de 1/150 et dans l'eau bouillante 1/25, dans l'alcool, le chloroforme, l'alcool amylique et peut être enlevée à l'eau soit par ce dernier dissolvant, soit par l'éther (1).

Elle cristallise facilement de ses solutions aqueuses ou alcooliques, sous forme de prismes quadrangulaires; elle réduit la solution cupro-potassique et se

(1) Gaabe, *Unter. über einige Derivat. d. Picrotoxins. Dorpat*, 1872.

dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune. Quand on mélange de la picrotoxine, préalablement desséchée, avec 6 p. 100 de nitre pulvérisé et autant d'acide sulfurique concentré, de manière à obtenir une pâte et qu'on ajoute ensuite un excès de soude caustique, de densité 1,3, la masse se colore en rouge brique. La coloration se produit d'une manière beaucoup plus nette quand on ajoute à la picrotoxine un peu d'acide azotique, qu'on chauffe au bain-marie jusqu'à disparition de l'acide et qu'on ajoute ensuite, comme ci-dessus, de l'acide sulfurique et plus tard un peu de soude.

2° La *diligitaline*, un des principes constitutifs de la digitale, est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines, d'après Schmiedeberg (1), mais soluble dans l'acide acétique à chaud. Elle est facilement soluble dans l'éther, dans l'alcool pur ou mélangé de chloroforme et moins bien dans le chloroforme anhydre. Elle est incolore et cristallisée. Elle se dédouble en *digitalirésine* et en glucose quand on la chauffe en solution alcoolique avec de l'acide chlorhydrique étendu. L'acide chlorhydrique bouillant la colore en vert; l'acide sulfurique en brun, et, si l'on ajoute de l'eau de brome à ce liquide, il se produit une coloration violette.

3° *Digitoxine*. Cette substance préexiste également dans la digitale où elle est par conséquent associée à la digitaline. Elle cristallise sous forme de tables, d'un éclat nacré ou d'aiguilles. Elle est insoluble dans l'eau et la benzine, mais pas entièrement soluble dans l'éther. Elle se dissout facilement dans le chloroforme et dans l'alcool bouillant.

Traitée en solution alcoolique par les acides étendus, à l'ébullition, elle se transforme en *toxirésine*, très soluble dans l'éther, mais sans production de glucose. Elle jouit de quelque analogie, au point de vue de ses propriétés chimiques, avec la digitaline, mais ne donne pas, comme cette dernière, la coloration violette dont il a été question. Les propriétés physiologiques de la digitaline, de la digitoxine et de la toxirésine sont très tranchées; elles peuvent par conséquent servir à différencier ces trois substances l'une de l'autre.

Nous indiquerons ici trois autres produits constitutifs de la digitale, mais qui ne se trouvent pas, comme les précédents, dans l'extrait éthéré.

a. *Digitaléine*. Elle partage les propriétés physiologiques de la digitaline et de la digitoxine, mais en diffère par sa grande solubilité dans l'eau et dans l'alcool absolu. Elle est difficilement soluble dans le chloroforme. Elle est précipitable de ses solutions alcooliques par une grande quantité d'éther. Elle se dédouble en *digitalirésine* et en glucose sous l'influence des acides faibles bouillants. Le mélange d'acide sulfurique et de brome produit la même coloration violette qu'avec la digitaline. Sa solution aqueuse est précipitée par la gélatine à l'acétate de plomb (v. § 55).

b. *Digitonine*. Cette substance présente une certaine analogie avec la saponine. Elle est amorphe, très soluble dans l'eau et lui communique la propriété de mousser fortement. L'éther la précipite de ses solutions alcooliques plus facilement que la digitaléine. Elle est précipitée de ses solutions aqueuses par l'eau de baryte, par la gélatine et par l'acétate basique de plomb. Elle se dédou-

(1) *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol.*, t. III, p. 16, 1874.

ble sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu bouillant en *digitorésine*, *digitonéine* et en glucose. L'acide sulfurique la colore en brun rouge, mais le brome ne produit pas de coloration particulière dans cette solution.

c. La *digitine* est de consistance résineuse, insoluble dans l'eau, l'éther, la benzine, le chloroforme, et ne possède pas de propriétés physiologiques bien marquées.

4° *Coriamyrtine*, s'extrait des baies et des feuilles du *Coriaria myrtifolia*. *[Pour la préparer, on traite l'infusion des diverses parties de la plante par du sous-acétate de plomb et l'on filtre. Les liqueurs, débarrassées de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, sont évaporées jusqu'à consistance sirupeuse et agitées à plusieurs reprises avec de l'éther, qui s'empare de la coriamyrtine et la dépose par évaporation sous forme de cristaux.

Cette substance se présente sous forme de cristaux blancs, inodores, doués d'une grande amertume et de propriétés vénéneuses très énergiques. Elle cristallise facilement en prismes à quatre et plus souvent à six pans.

Elle est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'eau froide; elle est très soluble dans l'acool bouillant, qui dépose des cristaux par refroidissement.

Elle est anhydre et fond à 220°. Elle est neutre au papier réactif.

Elle se dédouble sous l'influence des acides faibles, au bain-marie, en une matière résineuse, en coriamyrétine et en glucose.]*

5° *L'éricoline* et la *pinipicrine* sont des glucosides, étudiés par Rochleder et Schwartz (1), qui se dédoublent sous l'influence des acides étendus, et à chaud en *éricinol*, caractéristique par son odeur, et en glucose.

6° *Vanilline*. Cette substance constitue le principe aromatique de la vanille. Elle est peu soluble dans l'éther de pétrole à froid, mais peut néanmoins entrer partiellement en dissolution dans ce véhicule, quand elle se trouve en présence d'huiles grasses ou d'huiles essentielles. Elle se retrouve principalement et à peu près en totalité dans l'extrait éthéré.

Elle est incolore, cristallisée, d'une odeur aromatique très agréable, soluble dans le chloroforme, dans la benzine, dans 123 p. d'eau, dans 4,4 p. d'alcool à 0,803 et dans 6,24 p. d'éther. Elle est fusible à 82°.

Sa solution aqueuse se colore en violet en présence du chlorure ferrique. Elle se dissout dans les solutions alcalines. Elle constitue l'aldéhyde de l'acide méthyl-protocatéchique et se combine par conséquent aux bisulfites. C'est sur cette propriété que Thiemann et Haarmann ont basé leur méthode de dosage de cette substance. On épuise environ 30 gr. de vanille par de l'éther, on distille et l'on réduit jusqu'à 150$^{cc}$. On agite le liquide avec une solution concentrée de bisulfite de soude, à deux reprises; puis on traite par de l'acide sulfurique étendu dans la proportion de 3 p. d'acide sulfurique pour 5 p. d'eau, et l'on ajoute 1 1/2 vol. de ce mélange à 1 vol. de la solution de bisulfite contenant la vanilline. On dispose un appareil de manière à recueillir dans une solution de soude caustique, l'acide sulfureux déplacé et l'on fait passer finalement un courant d'hydrogène à travers le liquide. La vanilline, mise en liberté, est redissoute dans l'éther, puis pesée directement après évaporation de son dissolvant. (*Zeit. f. a. Ch.*, 1875, p. 350.)

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXIV, p. 366, 1852.

7° *Ostruthine.* Cette substance est très peu soluble dans l'éther de pétrole (1) et ne peut pas être précipitée par lui de ses solutions éthérées. Elle se présente sous forme d'aiguilles très fines, d'un blanc jaunâtre, fusibles à 91°. Elle est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'eau bouillante et dans la benzine, mais très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution alcoolique est fluorescente avec reflets bleus, propriété qui s'accentue davantage après addition d'eau.

Elle n'a pas d'action sur les dissolutions métalliques. Les alcalis ne la transforment pas en acide angélique.

8° *Peucédanine.* Elle présente de l'analogie avec l'ostruthine, sans toutefois lui être identique. Elle ne se transforme ni en acide valérianique, ni en acide angélique, mais se dédouble, sous l'influence des bases et des acides faibles, en oréosélon et en un composé méthylé. Elle constitue le *biméthyloréosélon.*

Elle se présente sous forme de cristaux incolores, fusibles à 76°.

Elle est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool et l'éther.

9° *Oréosélon.* Ce produit de décomposition de la peucédanine est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'éther, l'alcool et la benzine. Il est soluble à chaud dans le sulfure de carbone, l'ammoniaque et les alcalis. Sa solution alcaline réduit la liqueur cupro-potassique.

Ses solutions alccoliques ne sont pas altérées par le chlorure ferrique. L'acide sulfurique concentré le dissout en donnant naissance à un liquide fluorescent bleu. Les alcalis ne produisent pas cet effet. Sous l'influence des alcalis en fusion, il se décompose et fournit de l'acide acétique et de la résorcine.

10° *Athamanthine.* Au dire de certains auteurs (2), cette substance constituerait le bivalérylorésélon ; mais cette assertion demande confirmation.

Elle se présente sous la forme de cristaux aiguillés, incolores, fusibles à 79°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool faible et dans l'éther.

11° *Laserpitine,* matière qui se présente sous forme de prismes incolores, fusibles à 114°. Elle est difficilement soluble dans l'eau et les alcalis, très soluble, au contraire, dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther de pétrole bouillant. L'acide sulfurique concentré et l'acide azotique la dissolvent avec production de coloration rouge. Chauffée au contact de la potasse en solution alcoolique, elle se transforme en acide méthylcrotonique et en lasérol.

12° *Cubébine.* Cette substance constitue des cristaux incolores, fusibles à 120°. Elle se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude; soluble dans 76 p. d'alcool froid, dans 10 p. d'alcool bouillant et dans 25 p. d'éther.

La benzine et le chloroforme l'enlèvent à ses solutions aqueuses.

L'acide sulfurique concentré la colore en rouge violet.

(1) Gorup Besanez, *Ann. de Chem. u. Pharm.*, t. CLXXXIII, p. 321, 1876.

(2) Klasiwetz et Weidel, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLXXIV, p. 67, 1874.

(3) Schnedermann et Winkler, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LI, p. 315, 1844.

(4) Feldmann, *Über Laserpitin Dissert. Gœttingen.* — Külz, *Über Laserpitin. Dissert. Halle.*, 1882.

Les solutions alcalines ne la dissolvent pas (1) (v. § 55).

13° *Bétuline*. Assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, insoluble dans l'eau et dans l'éther de pétrole. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et se précipite de sa solution après addition d'eau.

Elle se présente sous forme de cristaux, fusibles vers 200°. Elle n'est pas attaquée par les alcalis caustiques (2).

14° *Acide anacardique* (3). Masse cristalline incolore, fusible à 26°, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans l'acide sulfurique concentré, avec coloration rouge sang.

15° *Cardol*. Huile incolore, associée dans les anacardes à l'acide dont nous il vient d'être question, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, constitue un révulsif puissant. Le chloroforme, l'éther de pétrole et la benzine l'enlèvent à ses solutions aqueuses. Elle ne perd pas ses propriétés révulsives malgré l'addition de solutions alcalines faibles, mais quand le contact est prolongé trop longtemps, son action sur la peau est complètement paralysée. La masse pâteuse qui résulte de l'action des alcalis sur le cardol prend une couleur rouge à l'air; l'acétate plombique le rend insoluble et le précipité formé se colore de la même manière.

[La meilleure manière d'obtenir cette coloration consiste à faire bouillir le cardol avec une solution alcoolisée de potasse caustique, d'étendre la solution sur une plaque de verre et de l'abandonner à l'air pendant un certain temps. Ce n'est que le produit de l'Anacardium occidentale qui fournit cette coloration rouge; tandis que celui du Semecarpus Anacardium, dont les propriétés physiologiques sont très voisines de celles du premier, se colore dans les mêmes circonstances, en vert, et fournit un précipité vert foncé en présence de l'acétate de plomb (4).]

§ **156.** — Parmi les *principes amers* solubles dans l'éther, nous citerons en suivant l'ordre alphabétique :

L'*absinthine* (5), soluble dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur brune qui plus tard passe au violet,

L'*adansonine* (6), l'*alchornine* (7), l'*acide anthémique* (8), l'*antirine* (9), l'*aristolochine* (10), l'*arnicine* (11), l'*asclépiadine* (12), l'*acide bébérique* (13), la *cailcé-*

(1) *Jahrb. f. Pharm.*, 1870, p. 51; 1877, p. 68.
(2) Hausmann, *Beitr. z. Kenntn. d. Betulins Gœttingen*, 1878.
(3) Stœdeler, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXIII, p. 137, 1847.
[(4) Dragendorff, *Beitr. z. gericht. Chem. Zeitschr. f. Russland*, 1882, p. 673. — Basiner, *Vergiftung mit Ranunkelœl, Anemonine, Cardol. Dissert. Dorpat*, 1841.]
(5) Kruneger, *Arch. f. Pharm.*, t. CVIII, p. 129, 1868.
(6) Walz, *Jahrb. f. prakt. Pharm.*, t. XXIV, p. 100.
(7) Frenzel, *Arch. f. Pharm.*, t. XXIII, p. 173, 1829.
(8) *Jahrb. f. Pharm.*, 1867, p. 51; 1871, p. 46.
(9) Walz, *Jahrb. f. Pharm.*, t. XXVII, p. 74, 129.
(10) Frickinger, *Repert. f. Pharm.*, 3 R., t. VII, p. 12.
(11) Walz, *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XIII, p. 175. — Christensen, *Arch. f. Pharm.*, 1882, p. 481.
(12) List, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXIX, p. 125.
(13) Maclagan, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. XLVIII, p. 106.

*drine* (1), la *caryophylline* (2), colorée en rouge sang par l'acide sulfurique (voir § 55); la *cascarilline* (3), la *chimaphylline* (4), la *chiratine* et l'*acide ophélique* (5), la *cicutine* (6), la *colombine* (7), la *cotoïne* (8), qui se présente sous forme de prismes à quatre pans, substance difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, fusible à 130°. Elle se colore en rouge brun en présence du chlorure ferrique, en rouge sang par l'action de l'acide azotique. La *paracotoïne* se colore en brun par l'acide azotique; elle fond à 152°.

L'*élatérine* (9) est difficilement soluble dans l'éther; elle se colore en jaune par l'acide sulfurique concentré, et devient rouge après addition de 1 à 2 gouttes d'acide picrique. Le mélange prend une teinte carmin quand on ajoute, après coup, un volume égal d'acide sulfurique concentré.

Nous ajouterons à cette liste les composés suivants :

L'*érythrocentaurine* (10), l'*eupatorine* (11), la *guacine* (12), l'*amer de houblon* (13). On obtient ce dernier, d'après Isleib, par épuisement de la plante au moyen de l'eau froide, décoloration au charbon, traitement par l'alcool à 90 p. 100, distillation et épuisement de la solution par l'éther, afin d'enlever les corps résineux. Le principe amer du houblon n'est pas un glucoside, ainsi que le fait remarquer l'auteur; soumis à l'action des acides faibles, à l'ébullition il se transforme, avec fixation d'une molécule d'eau, en *lupulirétine*. Le principe résineux est soluble dans l'éther de pétrole, et peut être enlevé par ce véhicule aux liquides aqueux qui le renferment. C'est sur cette propriété que Griesmayer base sa méthode d'analyse qualitative et quantitative de la bière. (Voir § 55.)

Nous mentionnerons, en outre, la *hurine* (14), l'*acide jervique* (15), la *junipérine* (16), la *liriodendrine* (17), la *lycopine* (18), la *marrubine* (19), la *mangostine* (20), la *masopine* (21), la *méconine* (22). Cette dernière est soluble dans l'eau chaude et peut, quand la solution a été préalablement acidulée par l'acide sulfu-

(1) Caventou, *N. Jahrb. f. Pharm*, t. XVI, p. 355. — Leppig, *Chem. Unters. d. Tanacetum vulgare. Dissert. Dorpat*, 1882.
(2) Bonastre. *Jahrb. f. Pharm.*, t. II, p. 103.
(3) Trommsdorf, *N. Journ. f. Pharm.*, t. XXVI, p. 142.
(4) Fairbank, *Viertel. f. prak. Pharm.*, t. IX, p. 582.
(5) *Pharm. Journ. a. Trans.* 3e s., t. II, p. 251.
(6) *Jahrb. f. Pharm.*, t. X, p. 493.
(7) *Ann. d. Ch. u. Ph.*, t. LXIX, p. 47.
(8) *Ann. d. Ch. u. Pharm.*, t. CXCIX, p. 17, 1879.
(9) *N. Jahrb. f. Pharm.*, t. XVIII, p. 577.
(10) *Jahrb. f. Pharm.*, 1866, p. 70; 1876, p. 92.
(11) *Journ. f. Pharm.*, t. XIV, p. 623.
(12) *Jahrb. f. Pharm.*, t. XXII, p. 291.
(13) *Zeit. f. an. Chem.*, t. XX, p. 180, 1881.
(14) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXVIII, p. 430.
(15) *Jahrb. f. Pharm.*, 1872, p. 31.
(16) *Wiener. Akad. Anz.*, t. XXI, p. 383.
(17) *Repert. f. Pharm.*, t. LXXV, p. 88.
(18) *Repert. f. Pharm.*, t. XV, p. 11.
(19) *Arch. f. Pharm.*, t. CVIII, p. 257.
(20) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. XCIII, p. 83.
(21) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. XLVI, p. 126.
(22) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXVI, p. 190.

rique, être extraite, à l'aide de la benzine, du chloroforme et de l'alcool amylique. On peut constater sa présence, après épuisement des liquides aqueux par la benzine, au moyen de l'acide sulfurique concentré. Ce dernier la dissout d'abord sans la décolorer, mais le mélange devient peu à peu verdâtre, au bout de vingt-quatre heures rougeâtre, puis, à la chaleur, il reprend sa couleur émeraude et passe au bleu, au violet, et finalement au rouge.

L'*acide méconique*, contenu dans l'opium, est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, mais beaucoup plus soluble dans l'alcool. Il se décompose sous l'influence des acides étendus bouillants. On le reconnaît surtout à la coloration rouge produite sous l'influence du chlorure ferrique, coloration qui ne disparaît pas par l'addition d'acide chlorhydrique ou de chlorure d'or.

L'alcool amylique l'enlève à ses solutions aqueuses. Son sel magnésien est très peu soluble dans l'eau, tandis que la méconate de chaux y est très soluble.

L'*acide chélidonique* (1), extrait de la grande éclaire, est peu soluble à la fois dans l'eau et dans l'alcool.

La *méthysticine* (2) est difficilement soluble dans l'éther à froid, mais se dissout dans l'acide sulfurique avec une belle coloration d'un rouge violet.

La *nucine* (3) se colore en rouge pourpre sous l'influence des alcalis.

La *plombagine* (4) devient rouge cerise par addition de potasse ou de soude.

La *quassine* (5) est soluble dans l'eau et peut être enlevée de ses solutions par le chloroforme.

Nous complèterons, enfin, cette longue énumération de composés en n'indiquant que les noms de ceux qui méritent le plus de fixer l'attention du chimiste, mais sans entrer dans les détails relatifs à leurs propriétés : la *rottlérine* (6), la *sicopirine* (7), la *tanacétine* (8), la *tanghinine* (9), la *taraxacine* (10), la *xylostéine* (11) et la *xanthosclérotine* ou *scléroxanthine* (12).

§ **157**. — Indépendamment des principes que nous avons énumérés, il nous reste encore à dire un mot de ceux contenus dans les cryptogames et qui, de même que les précédents, sont également solubles dans l'éther. Beaucoup d'entre eux jouent le rôle d'acides.

L'*acide rocellique* (13), insoluble dans l'eau, forme des combinaisons solubles avec les alcalis. [Sa présence peut être décelée dans les gonidies au moyen du rouge d'orcanette]. Plusieurs de ces composés possèdent la propriété de former,

(1) *Chem. Centralb.*, 1846, p. 449.
(2) *Monit. Scient.*, 3e s., t. IV, p. 920, 1874.
(3) *Repert. f. Pharm.*, t. V, p. 106 (1856).
(4) *Jahrb. f. Pharm.*, t. XIV, p. 441.
(5) *Jahrb. f. Pharm.*, 1878, p. 619.
(6) *Jahrb. f. Pharm.*, 1873, p. 161.
(7) *Zeitsch. osterr. Apot. Ver.*, 1876, p. 289.
(8) *Journ. de ch. méd.*, t. XXI, p. 357.
(9) *Journ. de Pharm.*, t. X, p. 52.
(10) *Arch. f. Pharm.*, t. XIX, p. 50.
(11) Hübschmann, *Viertelj. f. Pharm.*, 1856, t. V, p. 197.
(12) Dragg. et Podwijssotski.
(13) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXI, p. 78.

avec le chlorure ferrique, le chlorure de chaux ou les alcalis, des combinaisons colorées qui témoignent en faveur d'une constitution moléculaire voisine ou analogue à celle de l'orcine. D'autres, sous l'influence des alcalis, se transforment en acides plus élevés dans la série, ou en alcools, etc., etc.

L'*acide lécanorique* (1) ou *diorsellique* se colore en rouge foncé en présence du chlorure de chaux (qu'il faut éviter d'employer en excès), se dédouble en acide carbonique et en orcine à la température de 153°.

L'*acide orsellique* (2) subit le même dédoublement sous l'influence des alcalis bouillants, à la température de 176°.

Tous deux se transforment aisément en éthers sous l'influence de l'alcool naissant.

L'*acide gyrophorique* (3), peu soluble dans l'éther, donne de l'orcine sous l'influence des alcalis et se colore en rouge, après addition d'ammoniaque, au contact de l'air.

L'*acide parellique* (4) ne se colore que lentement dans les mêmes circonstances.

La *cératophylline* (5) se colore en violet par le chlorure ferrique et en rouge sang par le chlorure de chaux.

L'*acide patellarique* (6) rougit en présence des alcalis, à l'air, devient rouge sang sous l'influence du chlorure de chaux et bleu par le chlorure ferrique.

L'*acide évernique* donne également de l'orcine à la distillation sèche. Il se colore en rouge par l'ammoniaque, à l'air, et devient jaune au contact des hypochlorites.

L'*acide usnique* se comporte d'une façon analogue, rougit à l'air sous l'influence des alcalis et fournit de la bêta-orcine par distillation sèche.

L'*acide carbusnique* (7) est insoluble dans l'éther et ne présente pas les phénomènes de couleur des acides précédemment examinés.

L'*acide vulpique* (chrysopicrine) est plus soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme que dans l'éther; il est jaune cristallin et forme avec les alcalis des combinaisons qui sont également jaunes. Soumis à l'ébullition avec l'eau de baryte, il fournit, comme produits de décomposition, de l'acide alpha-toluique, de l'acide oxalique et de l'alcool méthylique (8). Ce composé doit donc être classé dans la série des éthers composés dont il a été question précédemment. Nous en dirons autant de l'*acide érythrique*, qui constitue le diorsellate d'erythrine, de la *picroérythrine* qu'on envisage comme de l'orsellate d'erythrine (9), et enfin de l'*acide bêta-érythrique* dont la constitution moléculaire répond à l'orsellate de bêta-picroérythrine (10).

Nous renvoyons le lecteur aux travaux originaires de Stenhouse, Alms et

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LIV, p. 261; t. LXI, p. 72; t. CXXXIX, p. 22.
(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXXV, p. 323.
(3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t, LXX, p. 218.
(4) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LIV, p. 274.
(5) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXIX, p. 365.
(6) *Journ. f. prak. Chem.*, t. CVI, p. 297.
(7) *Ber. d. d. ch. G.*, t. X, p. 1324 (1877).
(8) *Ber. d. d. ch. G.*, t. XIII, p. 1629 (1880).
(9) *Schweiz. Journ.*, t. LIX, p. 313.
(10) *Ann. d. Chem. u. Ph.*, t. CXXXIV, p. 243.

Groves (1) pour ce qui concerne la *picrolichenine*, à ceux de Robiquet (2) pour la *variolinine*, à ceux de Schnedermann et Knop (3) pour les *acides cétrarostéarique* et *lichenostéarique* et de l'*acide stictique* (4), à ceux de Knop (5) pour l'*acide lobarique*, à ceux de Paterno pour l'*acide atranorique*, à ceux enfin de Hesse (6) pour la *zéorine*, la *sordidine* et la *calycine* (7).

[La plupart de ces acides peuvent être décelés à l'aide du microscope dans des cellules spéciales contenues dans les couches corticale et gonidiale des thalles des lichens. Chez le Physcia parietina, par exemple, on les trouve principalement sur les bords du thalle (8).

Pour s'assurer de la présence d'un pareil acide, susceptible de fournir de l'*orcine*, comme produit de décomposition, on chauffe le lichen à examiner avec une solution étendue de potasse caustique, on ajoute du chloroforme, on maintient le mélange au bain-marie pendant un certain temps et l'on examine s'il y a ou non formation d'*homofluorescine*, c'est-à-dire d'un composé fluorescent rouge jaune par transparence et jaune vert par réflexion.

Les *acides lécanorique et érythrique* produisent cette réaction dans les conditions ci-dessus indiquées. L'*acide évernique* ne la fournit qu'après une ébullition prolongée avec l'eau de chaux. Avec l'*acide usnique* on n'obtient rien.

Les *acides lécanorique* et *érythrique* peuvent être isolés des lichens qu'ils contiennent, par digestion avec de l'ammoniaque, et précipitation ultérieure par addition d'acide acétique à la solution préalablement refroidie. En chauffant une seconde fois, l'acide érythrique se dissout, tandis que l'acide lécanorique reste insoluble.

L'*acide usnique* qui se présente sous forme de cristaux jaunes, se dissout dans l'ammoniaque sans production de sel coloré.]

§ **158**. — L'*orcine* et la *bêta-orcine* qui constituent, ainsi que nous venons de le dire, des produits de dédoublements des principes contenus dans des cryptogames et qui préexistent d'ailleurs aussi dans un certain nombre de plantes, se présentent sous forme d'aiguilles fines incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elles se colorent peu à peu en rouge à l'air et à la lumière; en violet en présence des alcalis, des hypochlorites et du chlorure ferrique. En outre l'ammoniaque bleuit l'orcine et rougit lentement la béta-orcine. La première fond à 58°, la seconde à 109°.

Le dosage de l'orcine dans les cryptogames peut se faire, d'après Reymann, à l'aide d'une solution titrée d'eau bromée, qui produit d'abord de la monobromorcine et plus tard de la tribromorcine Le procédé opératoire consiste à ajouter

(1) *Ann. d. Chem. u. Ph.*, t. CLXXXV, p. 14 (1877).
(2) *Ann. de chim. et phys.*, t. XLII, p. 236.
(3) *Ann. d. Chem. u. Ph.*, t LV, p. 144.
(4) *Jahrb. f. Pharm.*, 1845, p. 76.
(5) *Ch. Centralb.*, 1872, p. 173.
(6) *Ber. d. d. ch. G.*, t. X, p. 1100 (1877).
(7) *Ber. d. d. ch. G.*, t. XIII, p. 1816 (1880).
[(8) Schwarz, *Beitr. z. Biologie d. Pflanzen*, t. III (Cohn). — *Archiv. f. Pharm.*, 1881 p. 121.]

aux solutions d'orcine un excès de réactif jusqu'à persistance d'odeur de brome.

La partie de la solution titrée, non entrée en combinaison, se dose alors à l'aide de l'iodure de potassium et de l'hyposulfite de soude. On se rend compte de la réaction par l'équation suivante :

$$C^7H^8O^2 + Br^2 = C^7H^7BrO^2 + BrH$$
$$C^7A^7BrO^2 + 2Br^2 = C^7H^5H^3O^2 + 2BrH.$$

### ACIDES TANNIQUES

§ **159.** — Pour caractériser autrefois les acides tanniques, on ne se préoccupait pas toujours de la différence de ces composés, au point de vue chimique; on se contentait de voir s'ils possèdent l'une ou l'autre des propriétés de l'acide gallotannique, le plus anciennement connu et le plus facile à se procurer : ces réactions servaient alors à établir la nature des tannins. Mais, comme leurs poids équivalents sont loin d'être identiques et, de plus, que leurs affinités chimiques ne sont pas les mêmes, ce mode de détermination devient complètement insuffisant, ainsi que nous l'avons fait remarquer d'ailleurs plus haut, § 52.

Il existe beaucoup de principes tanniques dont la constitution chimique est entièrement différente : tels d'entre eux se dédoublent, sous l'influence des acides faibles, en glucose et en d'autres produits et sont donc, pour cette raison, de véritables glucosides; tels autres, au contraire, ne jouissent pas de cette propriété.

§ **160.** — Cela posé, lorsqu'on s'occupe de l'analyse d'une plante il importe d'examiner si le principe tannique nouvellement découvert doit être classé dans la première ou la seconde de ces catégories. Cette recherche devra s'effectuer de la manière suivante : Un poids déterminé de matière, introduit dans un tube fermé avec de l'acide chlorhydrique à 1 ou à 2 p. 100, sera maintenu pendant plusieurs heures à la température de 100°. L'opération terminée, on verra s'il s'est produit ou non un composé insoluble dans l'eau froide. On filtre ; on agite la solution avec de l'éther acétique ou du chloroforme, pour examiner s'il s'y est formé ou non d'autres composés de dédoublement, solubles dans ces divers véhicules. Ce n'est qu'à la suite de ces premiers essais qu'on procède à la recherche de la glucose (v. §§ 61, 63 et 200).

Parmi les produits de dédoublement, formés dans ces circonstances, les uns sont cristallisables, comme l'acide gallique, extrait des principes tanniques de la noix de galle, du sumac, du myrobolans, du libidivi, ou l'acide ellagique, provenant des fruits de la grenade ou du bablah; d'autres sont amorphes, difficilement solubles dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée, insolubles dans l'éther, mais solubles dans l'ammoniaque et l'alcool; d'autres enfin constituent des produits colorés qui jouissent de toutes les propriétés des *phlobaphènes* dont il a été question plus haut, §§ 48 et 108. Ils sont assez peu solubles pour pouvoir servir dans la détermination quantitative des principes tanniques, et ils le deviennent d'ailleurs d'autant plus qu'on évapore, au bain-marie, à siccité le produit de la

réaction primitive. Les principes tanniques des écorces de chêne, de saule, de l'orme, du bouleau, de l'acacia, de même que ceux de la rhubarbe, des fougères et d'autres plantes, fournissent des phlobaphènes de dédoublement de cette nature.

Les *phlobaphènes* présentent une grande analogie avec certaines résines, au point de vue de leur insolubilité dans l'eau et de leur solubilité dans l'alcool. Contrairement à elles, ils sont solubles dans l'eau ammoniacale, mais s'en rapprochent de nouveau par leurs produits de dédoublement sous l'influence des alcalis en fusion (voir § 42). Ils présentent également une certaine analogie avec la lignine et la subérine.

Certains d'entre eux existent peut-être tout formés dans les plantes (voir § 108), tandis que d'autres doivent être envisagés comme de réels produits de dédoublement. Il ne faut pas oublier, cependant, que, tout en étant insolubles dans l'eau pure, ces composés peuvent parfaitement exister en dissolution dans le milieu dans lequel on les trouve, et cela d'autant plus que le mélange de tannin, de sucre et d'autres substances est plus concentré.

[Les divers principes tanniques ne diffèrent le plus souvent au point de vue de leurs poids moléculaires que de quantités très faibles. Les phlobaphènes qui en constituent des produits de transformation ne renferment ordinairement qu'une ou plusieurs molécules d'eau en moins. Il n'est pas impossible que, par suite des diverses réactions auxquelles on les soumet, ces composés ne puissent, à leur tour, fournir de nouveau des acides tanniques.]

§ **161.** — La détermination de la fonction glycosidique d'un acide tannique présente souvent de grandes difficultés, d'abord, en raison de la persistance avec laquelle la glucose, contenue naturellement dans la plante, reste mélangée au tannin; en second lieu parce qu'il se forme souvent pendant la réaction des produits de dédoublement qui jouissent encore, comme ce dernier, de la propriété de précipiter la gélatine : c'est ce que l'on remarque, par exemple, lors du dédoublement de l'acide gallo-tannique. Ce dernier, chauffé pendant un certain temps dans l'eau, fournit de la glucose et un acide polygallique.

D'autres acides tanniques provenant d'écorces diverses se trouvent également dans ce cas : ils se dédoublent, au sein des solutions aqueuses, sans cesser de précipiter la gélatine. C'est pour ces divers motifs qu'il est difficile de déterminer la fonction de ces composés. Les divergences d'opinion au sujet de la manière d'interpréter les phénomènes observés s'expliquent donc naturellement.

[Il importe au plus haut degré de savoir si le principe tannique fournit réellement, de la glucose ou non, parmi ses produits de dédoublement.

Car, de ce qu'un composé soluble dans l'eau et amorphe, donne naissance à un composé cristallisable, après traitement par les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, il n'est pas prouvé qu'il possède la fonction glycosidique. En effet, il arrive que certains tannins, sans être des glycosides, se transforment de la sorte.

Les tannins, en se dédoublant, donnent généralement naissance, en même temps qu'à de la glucose, à un seul composé de la série aromatique (acide gallique, ellagique, phlobaphène, etc.); il peut cependant aussi s'en former deux ou

même plusieurs, ainsi que viennent de le démontrer tout récemment MM. Gruning et Fridolin, par leurs recherches sur le tannin des nymphéacées. L'un de ces principes fournit, en effet, dans les conditions mentionnées ci-dessus, de l'acide gallique et un autre acide, très voisin de l'acide ellagique (1).

Il n'est pas inutile d'ailleurs de faire remarquer, à ce propos, que le mode de purification des tannins peut occasionner leur altération partielle et provoquer par conséquent la formation d'une certaine quantité de glucose.]

§ **162**. — La facilité du dédoublement des principes tanniques a pour conséquence forcée la difficulté de la préparation de ces composés. Aussi devons-nous dire, à ce propos, que beaucoup d'acides tanniques, décrits comme purs et analysés comme tels, n'ont peut-être pas encore été obtenus dans un état de pureté absolue.

Quoique nous ayons déjà indiqué plus haut (§§ 49, 51 et 60) les méthodes de préparation des tannins, nous croyons qu'il n'est pas sans intérêt d'ajouter encore quelques mots à ce sujet.

1° Quand une plante tannifère a été épuisée par l'alcool et qu'on veut en extraire le principe tannique, il importe d'évaporer le liquide au bain-marie et de reprendre ensuite le résidu par une grande quantité d'eau. En effet, comme l'épuisement par l'alcool provoque la dissolution des matières résineuses et des phlobaphènes, ces substances se trouvant dans l'extrait pourraient se dissoudre facilement dans des solutions aqueuses concentrées, tandis qu'elles sont insolubles dans les liqueurs étendues comme nous venons de le voir § 160.

2° Si l'on précipite une dissolution aqueuse par l'acétate de plomb, en vue de faire servir le dépôt à la préparation de l'acide tannique, il ne faut pas employer la totalité du précipité. Il convient, dans ce cas, d'opérer des précipitations fractionnées, de laisser de côté le dépôt obtenu au commencement de l'opération, de même que celui de la fin, et de ne prendre, par conséquent, que la partie qui renferme le moins de matières étrangères.

3° Il est bon de laver rapidement le précipité plombique et d'opérer de même sa décomposition par l'hydrogène sulfuré.

4° L'évaporation du liquide, obtenu après filtration du sulfure de plomb, doit s'effectuer au bain-marie, jusqu'à faible consistance sirupeuse; à partir de ce point, elle doit être continuée sous la cloche à acide sulfurique ou dans le vide.

Avant de concentrer le liquide jusqu'au degré voulu, il faut l'agiter préalablement avec de l'éther ou de l'éther acétique, afin de lui enlever l'acide gallique qu'il pourrait contenir.

Pour purifier les acides tanniques, on dissout les produits de la première opération dans l'eau, on y ajoute du chlorure sodique et puis on agite le mélange avec de l'éther acétique ou des dissolvants analogues. Lœwe a obtenu de cette façon l'acide sumac-tannique (2) et Raabe, l'acide ratanhia-tannique (3) dans un grand degré de pureté. Nous ferons remarquer encore qu'il faut avoir soin d'épui-

[(1) Grüning, *Beitr. z. Chem. d. Nympheaceen. Dissert. Dorpat*, 1881, Fridolin.]

(2) *Zeitsch. f. an. Chem.*, t. XII, p. 128.

(3) *Pharm. Zeitsch. f. Russ.*, 1880, p. 577.

ser la solution par l'éther ordinaire avant de la mélanger avec le chlorure de sodium, afin de lui enlever l'acide gallique qu'elle pourrait contenir. En second lieu, il faut se rappeler que certains acides tanniques peuvent se précipiter déjà au contact du sel marin (voir § 52). On sait d'ailleurs que les acides minéraux dilués, l'acide sulfurique, par exemple, en précipitent quelques-uns ; mais cette réaction ne peut être mise à profit quand il s'agit d'arriver à la préparation des composés purs.

[Le poids moléculaire d'un tannin se détermine d'après son sel de plomb. Pour obtenir ce dernier, on mélange, d'après les indications de Lœwe, le liquide alcoolique du principe tannique avec une solution d'acétate de plomb dans l'alcool, ou encore, on lave rapidement le précipité à l'aide de l'alcool bouillant; on dessèche et l'on pèse le produit obtenu (1).]

§ **163**. — Un certain nombre d'acides tanniques, préparés d'après les méthodes indiquées ci-dessus, parfaitement solubles à un moment donné, deviennent ultérieurement insolubles dans l'eau froide, tels sont ceux de l'aulne (2), du houblon (3) et d'autres encore.

Ils se décomposent, nécessairement déjà, en partie, lors de leur préparation (§§ 48 et 161). Toutes les fois qu'on a affaire à des produits aussi altérables, il importe d'opérer la précipitation plombique en présence de l'alcool, afin de dissoudre le composé insoluble qui pourrait se former.

§ **164**. — Certaines plantes renferment deux ou plusieurs principes tanniques : les écorces de chêne et de saule se trouvent dans ce cas, elles contiennent outre le tannin ordinaire, une certaine proportion d'acide gallotannique ; de même les fruits de myrobalan et de libidivi renferment de l'acide ellagique, associé à l'acide gallotannique qui y entre pour une proportion plus forte que lui. Quand on soupçonne la présence de plusieurs acides de cette nature, il faut, pour les déceler, opérer des précipitations fractionnées avec l'acétate de plomb, ou, dans le cas de non réussite, examiner attentivement les produits de dédoublement et en déduire la composition élémentaire des acides. C'est cette dernière méthode qui a été suivie pour découvrir les deux acides dans les écorces de chêne et de saule.

Le rouge tannique de l'écorce de chêne est insoluble dans l'éther, tandis que l'acide gallique s'y dissout.

§ **165**. — Occupons-nous maintenant de quelques principes tanniques qui n'ont pas de fonction glucosidique, mais dont la distillation sèche fournit de la pyrocatéchine (§ 43).

L'*acide cachoutannique* dérive très probablement de la catéchine, par élimination d'eau. Pour le doser dans le cachou, on emploie une solution de gélatine (formée de 1 partie de gélatine et de 100 parties d'une solution de chlorure ammonique saturée à froid), et l'on ajoute préalablement du chlorure ammoinique à la solution tannique d'après les indications du § 52.

[(1) *Zeit. f. anal. Chem.*, 1875, p. 38.]

(2) *Chem. Centralb. N. F. Jahrg.*, n° 1, p. 12.

(3) *Journ. of Pharm*, s. 4, t. XLIX, p. 582.

La dilution des liquides est sans influence sur la nature du résultat, ainsi que l'a démontré Lehmann. Il est bon d'ajouter du verre pulvérisé et d'agiter le mélange, pendant l'opération du titrage, afin d'arriver plus vite à la formation du précipité. La limite de la réaction s'obtient à l'aide d'une solution de gélatine sur laquelle on dépose une gouttelette du liquide filtré. Chaque centimètre cube de la solution titrée correspond à $0^{gr},0139$ d'acide cachoutannique. Les autres principes constitutifs du cachou n'ont pas d'influence sur le dosage.

Pour déterminer la valeur d'un cachou, il faut en outre y doser l'acide catéchique (§ 151) d'où dérive l'acide cachoutannique. On peut, à cet effet, doser les deux composés à l'aide d'une solution titrée d'hypermanganate, précipiter ensuite le principe tannique au moyen de la gélatine, comme nous venons de l'indiquer et calculer ensuite comme catéchine (acide catéchique) la quantité d'hypermanganate, versée en excès dans la première expérience. Ce procédé est basé sur la non précipitation de la catéchine par la gélatine. Son exactitude laisse néanmoins à désirer, puisque, d'après les observations de Lehmann, il existe dans le cachou d'autres principes que les deux précédents qui réduisent également la solution de caméléon.

Il est préférable, dans ce cas, d'épuiser la catéchine par l'éther (voir § 151) et de n'opérer son titrage qu'après coup. On corrige le dosage en ajoutant à la quantité trouvée 4 p. 84 de catéchine pour 16 p. d'oxygène employé.

*Acide ratanhiatannique.* Il se dédouble sous l'influence des alcalis en fusion en phloroglucine et acide protocatéchique.

On le dose à l'aide d'une solution titrée de gélatine qui correspond par chaque centimètre cube à $0^{gr},01302$ à $0^{gr},01323$ de matière.

Le précipité plombique, insoluble dans l'eau, ne se prête pas très bien au dosage, puisqu'il fournit tantôt 31,26, tantôt 33,4 p. 100 d'oxyde de plomb.

Le précipité cuivrique contient 16,64 p. 100 d'oxyde de cuivre.

L'*acide morintannique* se trouve dans le bois jaune associé au *morin* et à la *maclurine.* Il fournit, comme le précédent, de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique.

Le morin existe dans le bois sous forme de combinaison calcique, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, décomposable par l'acide sulfurique étendu, additionné d'alcool. Le morin se dissout dans l'alcool et se dépose dans la liqueur refroidie, sous forme d'aiguilles très fines, difficilement solubles dans l'eau froide, solubles plus facilement dans l'eau chaude. Il est précipité en solution alcoolique par l'acétate de plomb et donne lieu à une combinaison renfermant 58,4 p. 100 d'oxyde plombique.

Quand on traite le produit de la macération du bois par l'éther acétique, on dissout l'acide morintannique en même temps que de la maclurine. En évaporant cette solution éthérée, reprenant le résidu par l'eau et ajoutant du chlorure de sodium, on précipite l'acide à l'état amorphe, tandis que la maclurine ne se dépose que plus tard sous forme de cristaux.

Le morintannate de plomb donne à la calcination 64,23 p. 100 d'oxyde plombique. On ne connaît pas encore jusqu'à présent de méthode rigoureuse de dosage de l'acide morintannique.

[L'acide kino-tannique peut être précipité également par le chlorure sodique de ses solutions aqueuses.

Son sel de plomb, obtenu au moyen des solutions alcooliques, renferme 48 p. 100 d'oxyde de plomb.

Son sel de cuivre contient 15,4 p. 100 d'oxyde de cuivre.]

Nous ferons, au sujet de la fonction glucosidique des *acides tormentillotannique* et *bistortitannique*, les mêmes réserves que précédemment (1). Ces principes, de même que celui du kino, fournissent, en présence des alcalis en fusion, les mêmes produits de dédoublement que les premiers. L'acide kinotannique se distingue par sa propriété de se prendre en consistance gélatiniforme dans les solutions alcooliques.

Le *tannin du marron d'Inde* (2) ne fournit pas de glucose comme produit de dédoublement. Il se précipite de sa dissolution aqueuse par le sel marin et le bisulfite de potasse. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu, en solution aqueuse ou alcoolique, il donne lieu à un liquide rouge cerise foncé, d'où se précipite une matière floconneuse d'un rouge cinabre.

Le bichromate de potasse le colore en brun, et donne lieu, en même temps, à un précipité de même couleur. Le chlorure ferrique le colore en vert, l'ammoniaque en violet. Il ne précipite pas par le tartre stibié. On ne connaît pas de méthode de dosage.

[Les acides *leditannique* (3) et *callutannique* (4) ne constituent pas des glucosides. D'après Thal (5), le sel de plomb du premier, obtenu par précipitation dans des liquides alcooliques, renferme 43,22 p. 100 de plomb; celui du second en contient 65,5 p. 100.]

## Acides tanniques à fonction glucosidique, qui fournissent par dédoublement, sous l'influence des acides faibles, de la glucose et des composés cristallisés.

*Acide gallotannique.* Nous avons déjà parlé plus haut, § 152, de l'un de ses produits de dédoublement, l'acide gallique. Son dosage ne présente pas de grandes difficultés, puisqu'on arrive à le titrer sans peine soit au moyen d'une solution de gélatine, soit à l'aide de la liqueur titrée d'hypermanganate. De plus, les précipités obtenus au moyen du chlorure stanneux, du sulfate de cuivre ou de l'acétate de plomb, fournissent des résultats assez exacts. Il faut remarquer, cependant, qu'ils sont entachés d'erreurs quand l'acide se trouve associé à des principes muqueux, puisqu'alors la gélatine précipite à la fois le tannin et le mucus. On peut remédier à cet inconvénient, en procédant à l'épuisement de

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm*, 1854, p. 101. — *Ber. d. d. Chem. Gesel*, 1878, p. 1879. — *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1868, p. 3.

(2) *Chem. Centralb.*, 1865, p. 318; 1867, p. 513.

[(3) Willigh, *Chem. Centralb.*, 1852, p. 790. — Rochleder et Schwarz, *Zeit. f. Chem.*, 1869, p. 668.

(4) Rochleder, *Sitz. Ber. d. Wiener, Akad. d. Wiss.*, 1852, p. 286.

(5) Recherches nouvelles sur les acides ledi-tannique, callu-tannique : *Diss. Dorpat*; 1883.]

la plante ou des parties de plante, au moyen de l'alcool, qui ne dissout pas le mucus.

Le dosage par solution titrée devient également fautif, quand le tannin est mélangé à de l'acide gallique qui décompose la solution d'hypermanganate, ainsi que nous l'avons déjà indiqué. On peut y remédier soit en épuisant l'acide gallique par l'éther, soit en pratiquant le dosage comme nous l'avons déjà dit, c'est-à-dire en titrant l'acide gallique et l'acide tannique au moyen de l'hypermanganate, en éliminant le tannin à l'aide de la gélatine et en faisant un second dosage au moyen de la première liqueur.

Quand on traite des solutions primitives par le sulfate de cuivre ou l'acétate de plomb, on obtient des précipités qui contiennent à la fois des gallotannates et des gallates de ces bases.

Le précipité plombique renferme 50 p. 100 d'oxyde, le précipité cuivrique 38,28 p. 100.

Mais le chlorure double d'étain et d'ammoniaque ne précipite que l'acide gallotannique.

Le précipité obtenu renferme 19,77 à 19,79 p. 100 d'oxyde d'étain.

La méthode de Hammer convient le mieux, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, pour le dosage de l'acide gallotannique.

Le dosage des principes tanniques du sumac (1), de la noix de galle, des vallones (2), peut s'effectuer de la même manière. Ces diverses drogues contiennent de l'acide gallique.

Quelques-unes renferment également de l'acide ellagotannique qui se retrouve, comme nous l'avons déjà dit, dans les fruits des myrobalans, de libidivi et de bablah (3).

L'acide *ellagotannique* se différencie de l'acide gallotannique par l'un de ses produits de dédoublement : il donne naissance, sous l'influence des acides faibles à de l'acide ellagique au lieu d'acide gallique. L'acide ellagique se présente sous forme de cristaux aiguillés d'un jaune de soufre, presque insolubles dans l'eau bouillante et dans l'éther, mais assez difficilement solubles dans l'alcool. Malgré son faible pouvoir dissolvant, l'éther enlève néanmoins aux solutions aqueuses qui le contiennent une certaine quantité de ce composé.

Le chlorure ferrique le colore d'abord en vert puis en noir d'encre.

L'acétate de plomb fournit, dans les solutions alcooliques, un précipité jaune qui contient 63 p. 100 d'oxyde. La potasse caustique dissout l'acide.

Soumis à la distillation sèche avec de la poudre de zinc, il fournit de l'ellagène $C^{14}H^{10}$.

Jusqu'à présent il n'est pas absolument certain que le composé désigné sous le nom d'acide ellagotannique soit d'une pureté parfaite. D'un autre côté on n'est pas fixé sur son identité ou sa non-identité avec l'acide tannique de l'écorce de

(1) Günther, *Beitr. z. Kenntn. der in Sumach, Myrobolanen u. Libidivi vorkom. Gerbesaeuren Diss. Dorpat*, 1871. — Lœwe. *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1873, p. 128.

(2) *Zeit. f. osterr. Apothek. Ver.*, 1879, p. 132.

(3) Günther, *Jahresb. f. Pharm.*, 1875, p. 192. — Fridolin Lœwe, *Zeit. f. anal. Chem.*, t. XII, p. 128; t. XIV, p. 35.

grenadier (1). Ce dernier cependant contient de l'acide ellagique parmi ses produits de dédoublement.

On ne connaît pas encore de méthode spéciale de dosage.

[Pour les acides nymphéatannique et nuphartannique, voir § 161.]

Le *thé* renferme également des acides gallique et gallotannique, associés à de la quercétine contenue aussi dans le sumac (v. § 152) et à de l'*acide bohique* (2), du thé noir (Thea Bohia). Ce dernier ne se précipite point par l'acétate de plomb : quand on ajoute ce réactif à une infusion de feuilles, il ne se forme de précipité qu'après alcalinisation préalable des liqueurs au moyen de l'ammoniaque. Il se présente sous forme de poudre jaune amorphe, facilement soluble dans l'alcool.

L'*acide cafétannique* (3) fournit, par dédoublement au moyen des acides faibles, de la glucose et de l'acide caféique cristallisé. Ce dernier est facilement soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans l'eau. Il verdit au contact du chlorure ferrique et ne réduit pas la solution cupro-potassique.

Soumis à la distillation sèche il fournit, entre autres produits, de la pyrocatéchine.

Il se colore en vert sous l'influence du chlorure ferrique.

Sa solution verdit, au contact de l'air, après addition d'ammoniaque (acide viridique).

La gélatine, de même que les sels de cuivre et de plomb, ne peuvent pas servir à le doser.

Le meilleur procédé de dosage est la précipitation à l'aide d'une solution titrée d hypermanganate.

### Acides tanniques qui fournissent par dédoublement des produits amorphes analogues aux phlobaphènes.

Nous rangeons dans cette catégorie les composés que beaucoup d'auteurs envisagent encore comme des acides tanniques à fonction glucosidique (V. § 160).

*Acide quercitannique*, très probablement identique avec le principe tannique de l'*écorce de saule* et d'*orme*, (4) constitue un des acides peu stables du groupe et ne peut s'obtenir à l'état pur qu'avec difficulté. Son dosage par conséquent laisse

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1867, p. 285. — L'écorce de la racine de grenadier renferme à la fois de l'acide ellagique et de l'acide gallique. Le premier en se dédoublant fournit de la glucose.

(2) Hlasiwetz, *Ann. d. Chem. u. Pharm* , t. CXLII, 1867, p. 233.

(3) Hlasiwetz, *Ann. d. Chem u. Pharm.*, 1867, p. 220. — *Mulder u. Olaandom Jahrb. f. Chem.*, 1858, p. 261.

(4) Johanson, *Beitr. z. Chem. d. Eichen, Weiden-und Ulmenrinde Diss. Dorpat*, 1875. — Grabowski, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1868, p. 1. — Bœttinger, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1880, p. 269. — Lœwe vient de contester récemment le caractère glycosidique du tannin de l'écorce de chêne (v. *Zeitsch. f. anal. Chem* , 1881, p. 208). Cet auteur envisage le composé rouge, qui résulte du dédoublement du tannin, comme une espèce d'anhydride après élimination de 3 à 4 molécules d'eau. — [Bœttinger, *Ber. d. d. Chem. Gesel.*, 1881, p 2390, admet au contraire la fonction glycosidique du tannin de l'écorce de chêne et constate dans cette écorce la présence d'un principe, soluble dans l'eau, étudié par Lœwe, mais qui ne constitue pas l'acide tannique susceptible de fournir de la glucose par dédoublement.]

beaucoup à désirer (V. § 161). Ses sels de plomb et de cuivre s'altèrent au contact de l'air et de l'eau. Sa solution aqueuse même ne peut se maintenir longtemps sans altération; par conséquent sa détermination quantitative à l'aide de la gélatine ou de l'hypermanganate ne peut avoir de valeur que si elle est effectuée avec le composé récemment préparé. Il se glisse, tout d'abord, dans cette analyse, une cause d'erreur qui provient de la présence de matières muqueuses; celles-ci ont la propriété de réduire l'hypermanganate. On peut, il est vrai, éliminer ces substances à l'aide de l'alcool, mais dans ce cas le titrage avec le caméléon n'est plus possible, à moins qu'on enlève l'alcool par distillation. Cette opération peut à son tour altérer le principe tannique.

Pour obvier à ce double inconvénient, il convient d'épuiser l'écorce au moyen de l'alcool, de distiller dans le vide, de reprendre le résidu par l'eau, de filtrer et d'effectuer ensuite le titrage avec l'un ou l'autre de ces deux réactifs indiqués (V. §§ 51 et 52). Quand on emploie la solution de gélatine, il est bon d'effectuer le titrage en présence d'une liqueur saturée de chlorure ammonique et de procéder comme pour le dosage de l'acide cachoutannique.

Le principe tannique du chêne est difficilement soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse donne une coloration noir d'encre au contact des sels ferriques et jouit d'autres propriétés déjà mentionnées plus haut (§§ 49 et 51). Son précipité plombique renferme 56 à 57 p. 100 d'oxyde, celui du sel de cuivre en contient 29,5 p. 100.

Le *rouge quercique* provenant du dédoublement de l'acide quercitannique est identique avec le phlobaphène contenu dans l'écorce. Il se colore également en noir, au contact des sels de fer; il se dédouble en phloroglucine et en acide pyrocatéchique sous l'influence des alcalis en fusion. Ses propriétés sont d'ailleurs identiques avec celles des phlobaphènes (V. §§ 108 et 109).

Les principes tanniques du *pin*, du *bouleau* et de quelques variétés d'*acacias* présentent la plus grande analogie avec l'acide quercitannique (1).

L'*acide filicitannique* (2) se dédouble, sous l'influence des acides faibles, en glucose et en un composé amorphe, rouge brique, analogue au rouge cinchonique.

L'*acide quinotannique* (3) soumis à l'action des acides chlorhydrique ou sulfurique faibles, donne naissance au rouge cinchonique. Son sel de plomb est soluble dans l'acide acétique.

L'*acide quinovatannique* (4) fournit dans les mêmes conditions de la glucose et du rouge quinovique.

Pour terminer cet aperçu, nous indiquons encore un certain nombre de principes tanniques avec le nom des auteurs qui les ont découverts, et nous renvoyons le lecteur aux sources originales pour leur étude détaillée :

*Acide ipecacuanhatannique* (5) (Willigh et Podwijssotzki); *acide nucitannique* (6)

(1) *Viertelj. f. prak. Pharm.*, t. III, p. 14.
(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXLII, p. 279 (1879).
(3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXLIII, p. 270 (1867).
(4) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXXIX, p. 130.
(5) *Journ. f. prak. Chem.*, t. LI, p. 404.
(6) *Zeitsch. f. Chem.*, t. V, p. 812 (1869).

Phipson; *acide matétannique* extrait du Maté-Arata (1); enfin l'*acide célastrustannique* étudié par Dragendorff (2).

GLUCOSIDES DIVERS

§ **166.** — La *cyclopine* est un glucoside, découvert par Greenish (3) dans le thé du Cap. Elle présente la plus grande analogie avec l'acide quinovatannique, sans pour cela trouver sa place dans le groupe des principes tanniques. Elle est associée à la cyclopia-fluorescine, principe cristallin, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, soluble dans la potasse caustique à laquelle elle communique une couleur jaune d'ambre avec fluorescence verte.

Elle est très soluble dans l'eau, précipitable par l'acétate de plomb et se combine à l'hydrate de cette base, quand on l'ajoute directement à ses solutions aqueuses. Pour l'obtenir pure, on décompose son précipité plombique par l'hydrogène sulfuré, on évapore le liquide et on reprend le résidu par l'alcool. Dissoute dans l'alcool absolu, elle se précipite de sa solution par addition d'éther.

Quand on fait bouillir la cyclopine avec une solution étendue d'acide chlorhydrique à 4 p. 100, on obtient de la glucose et du *rouge cyclopique*, insoluble dans l'éther. La solution fonce en couleur au contact des acides minéraux concentrés.

Elle ne précipite ni par la gélatine, ni par le tartre stibié. Sa saveur n'est pas astringente. Elle se transforme, à ce qu'il paraît, dans la plante, en oxycyclopine, composé insoluble dans l'alcool et qui fournit les mêmes produits de dédoublement que la cyclopine.

La *rhinanthine* (4) contenue dans les semences du Rhinanthus Alectorolopus et de quelques variétés de Melampyrum, est également un glucoside qui fournit, au contact des acides étendus bouillants, des produits de dédoublement colorés. On l'obtient néanmoins sous forme d'aiguilles incolores, solubles dans l'alcool et l'eau, insolubles dans l'éther. Il est précipité par l'acétate de plomb. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu bouillant, il donne naissance à un composé insoluble d'un gris bleu foncé, la *rhinanthogénine*.

Nous rappellerons à ce sujet que plusieurs alcaloïdes, notamment la rhæadine et la thébaïne fournissent également des produits de dédoublement colorés dans les mêmes circonstances.

§ **167.** — Les glucosides dont nous venons de parler, ainsi qu'un grand nombre d'autres, sont plus ou moins solubles dans l'alcool, mais très peu dans l'éther. D'autres composés de même fonction, tels que la convolvuline, la digitaléine, la digitonine et la chrysophane, dont il a été question plus haut (§§ 153, 155, 148) à propos de leur origine, se trouvent dans le même cas. On peut donc

(1) *Jahrb. f. Pharm.*, 1878, p. 164.
(2) *Archiv. f. Pharm.*, 1878, p. 113.
(3) *Dorpater naturforsch. gesellsch*, 1880, p. 345.
(4) *Arch. f. Pharm.*, 1870, t. CXLII, p. 199.

dire que les glucosides sont en général peu solubles dans l'éther. La plupart d'entre eux ne sont formés que de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; certains autres renferment de l'azote.

Parmi les produits de dédoublement qui prennent naissance par suite de l'action des acides faibles ou des ferments sur ces composés, les uns sont volatils et odorants, les autres, au contraire, solides et inodores.

### Glucosides azotés solubles dans l'alcool qui fournissent des produits de dédoublement gazeux.

Dans cette catégorie nous rangeons en première ligne l'*amygdaline* et la *laurocérasine* (1). Tous deux sont assez solubles dans l'eau froide (l'amygdaline en exige 12 p.) et dans l'alcool bouillant, mais plus difficilement solubles dans l'alcool froid. L'éther les précipite de leurs dissolutions alcooliques. Ils sont insolubles dans l'éther de pétrole. L'amygdaline cristallise facilement en feuillets blancs d'un éclat nacré, tandis que la laurocérasine ne se présente qu'à l'état amorphe. Tous deux dévient le plan de polarisation vers la gauche. L'acide sulfurique concentré les dissout avec une couleur d'un violet pâle. L'émulsine les dédouble en glucose, hydrure de benzoïle et acide cyanhydrique; mais la proportion de ce dernier est plus considérable pour l'amygdaline que pour la laurocérasine : cette différence s'explique par leur constitution, car la laurocérasine doit être envisagée comme un amygdalate d'amygdaline. C'est pour cette raison, qu'en les faisant bouillir avec de l'eau de baryte, on obtient, avec l'amygdaline, 1 atome d'amygdalate de baryum et 1 atome d'ammoniaque, tandis qu'avec le second il se produit 2 atomes d'amygdalate de baryum pour la même quantité d'ammoniaque (2).

Feldhaus (3) et Rieckher (4) ont indiqué deux méthodes de dosage de ce glucoside. La première est basée sur la production d'acide cyanhydrique aux dépens de l'amygdaline des tourteaux d'amandes, mis en macération dans l'eau pendant 24 heures. On distille, on recueille les vapeurs dans de l'ammoniaque et l'on dose l'acide volatilisé sous forme de cyanure d'argent. Ce procédé opératoire toutefois n'est qu'approximatif; il ne peut donner de résultats satisfaisants qu'à la condition de laisser macérer le tourteau dans des flacons hermétiquement bouchés et en second lieu en évitant l'emploi d'ammoniaque ou d'autres bases.

Rieckher met à profit le dédoublement de l'amygdaline par l'eau de baryte. Cette méthode déjà préconisée par Lehmann est préférable à la précédente, parce qu'elle permet le contrôle du premier résultat; car, après avoir dosé l'ammoniaque, on peut déterminer encore la quantité de baryte combinée à l'acide amyg-

(1) Lehmann, *Amygdaline des cerises, des prunes, etc.*, Diss. Dorpat, 1874.

(2) Lehmann est arrivé à cette conclusion digne de remarque que les pépins de pommes, de poires, de cerises, de prunes, de pêches et d'amandes amères renfermant de l'amygdaline cristallisée contiennent du sucre de canne, tandis que les amandes douces ne contiennent que de la glucose.

(3) *Arch. f. Pharm.*, t. CLXVI, p. 52, 1862.

(4) *N. Jahresb. f. Pharm.*, t. XXIV, p. 65, 1865.

dalique. Pour y arriver on élimine l'excès de baryte à l'aide d'un courant d'acide carbonique; on filtre et dans la solution d'amygdalate, on précipite la baryte à l'aide de l'acide sulfurique. Le poids de sulfate de baryte sert alors à déterminer, par le calcul, celui de l'amygdaline.

M. Dragendorff fait remarquer que cette méthode n'est applicable qu'autant que l'on opère sur de l'amygdaline préalablement extraite par l'alcool et précipitée par l'éther. Le dosage direct à l'aide du tourteau brut ne saurait donner un résultat exact.

Le *myronate de potasse* cristallise sous forme de prismes rhombiques facilement solubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, solubles dans l'alcool à 85 p. 100 à la température du bain-marie entre 50 et 60°. L'acide myronique lui-même se dissout à froid dans l'alcool fort, mais se décompose assez facilement.

Le myronate de potasse, sous l'influence de ferments, notamment de la myrosine contenue, dans les semences de moutarde noire ou de moutarde blanche se dédouble en sulfoyanate d'allyle (huile essentielle de moutarde) en glucose et sulfate de potasse. L'émulsine ne produit pas ce dédoublement.

Le dosage de la graine de moutarde noire peut donc s'effectuer d'après cette réaction. On commence par la débarrasser de la matière grasse à l'aide de l'éther de pétrole, on épuise le résidu par de l'alcool à 85 p. 100, on laisse la solution en contact avec du carbonate de baryte pendant un certain temps, on filtre, on évapore, on reprend le résidu par l'eau, on opère le dédoublement à la température de 40°, sous l'influence de la myrosine, et l'on ajoute finalement de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique pour précipiter la baryte. Le poids de sulfate de baryte sert à fixer celui de l'acide myronique dans la proportion de 1 mol. de sel pour 1 mol. d'acide (1).

[Dicks (*Landw. Versuchsst.* t. 28 p. 179, et *Zeit. f. anal. Chem.* 1883, p. 461) détermine l'acide myronique de la manière suivante : La moutarde en poudre fine est mélangée avec Q. S. d'eau pour faire une bouillie claire. Celle-ci est chauffée dans une cornue tubulée pendant 11 heures à 37°, ou pendant 9 heures à 50°. On fait passer un courant d'air à travers la masse et l'on dispose l'appareil de façon à recevoir les vapeurs dans deux tubes de Will et Warentrapp renfermant une solution alcaline d'hypermanganate de potasse. L'huile essentielle ainsi entraînée se décompose dans le milieu alcalin et fournit de l'acide sulfurique. On vide le contenu des deux tubes à boules dans une capsule et l'on sursature le liquide avec de l'acide chlorhydrique ($D = 1,19$), on évapore la solution jusqu'à siccité. On reprend le résidu cristallin par de l'eau aiguisée de 3 à 5 gouttes d'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure de baryum jusqu'à cessation de précipité, et l'on dose le sulfate de baryte qui sert à calculer le poids de l'acide sulfurique et partant celui de l'acide myronique qui lui a donné naissance].

Les semences de moutarde blanche ne contiennent pas d'acide myronique, mais un autre glucoside, la *sinalbine*. Ce dernier se dissout également dans l'alcool

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*. t. CXXV. p. 257, 1863. — *Zeitschr. f. Anal. Chem.*, 1882, p. 389.

bouillant à 85 p. 100 et se reprécipite de nouveau à froid. Il est cristallisé, insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone, difficilement soluble dans l'alcool à froid, soluble dans l'alcool à chaud ainsi que dans l'eau. Les alcalis le colorent en jaune, l'acide azotique en rouge de sang. Il réduit la solution cupro-potassique.

Il est précipité en blanc de ses solutions par le chlorure mercurique et le nitrate d'argent. La soude caustique le transforme en sulfate et en sulfocyanate.

La myrosine le dédouble en glucose, en sulfate acide de sinapine et en sinalbine $C^7H^7O,NCS$.

Le sulfocyanate de sinapine, contenu également dans la graine de moutarde blanche, se différencie de la sinalbine par sa solubilité plus grande dans l'alcool froid et par sa coloration rouge au contact des sels ferriques (1).

### Glucosides non azotés qui fournissent, par dédoublement, de la glucose et des composés volatils.

Nous rangerons dans ce groupe de composés l'*éricoline* déjà étudiée § 155 et la *ményanthine* (2). Cette dernière est très soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant d'abord en rose qui passe peu à peu au rouge violet foncé.

Le même acide très étendu la dédouble à la chaleur en glucose et en ményanthol. L'acétate de plomb ne trouble pas sa solution, mais le tannin la précipite.

*Pinipicrine* composé très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, non précipitable par l'acétate de plomb. Ses produits de décomposition (3) sont pareils à ceux de l'éricoline (Kawalier) (4).

### Glucosides dont les produits de dédoublement sont peu volatils ou fixes et inodores.

*Coniférine*. Difficilement soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, ce composé se présente sous forme de cristaux aiguillés brillants. Il est fusible à 185°. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec coloration violette; il bleuit au contact de l'acide chlorhydrique additionné de phénol et fournit par dédoublement, en même temps que la glucose, tantôt un composé résineux, tantôt une matière cristallisable suivant qu'on emploie les acides faibles ou l'émulsine.

Le composé cristallin obtenu de la sorte, est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, par conséquent susceptible d'être enlevé à ses dissolutions à l'aide de ce véhicule. Il fond à 73°,5. Il possède une odeur aromatique très agréable qui se manifeste surtout par l'action combinée

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1852, p. 10. — *Id.*, 1879, p. 150.
(2) *Jahresb. f. Pharm.*, 1877, p. 119.
(3) *Chem. Centr.*, 1853, p. 703, 724.
(4) *Ber. d. d. Chem. G.*, t. VII, p. 609. — *Journ. f. pr. Chemie*, 1866, p. 243.

de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse à chaud et caractéristique de la *vanilline*.

Le mélange d'acide chlorhydrique et de phénol peut servir de réactif microchimique pour caractériser la coniférine dans le cambium des conifères. L'acide sulfurique concentré mélangé de phénol colore en rouge une substance extraite également des sucs de conifères que Tangel (1) désigne aussi sous le nom de coniférine. Y a-t-il identité entre les deux corps? c'est là une question qu'il s'agit d'élucider ultérieurement. Ce dernier se retrouve d'après Müller (2) dans l'écorce d'une foule d'arbres de nos contrées, le saule, le peuplier, le prunier, l'érable, le chêne, etc., etc. Il n'est pas nécessaire d'employer le phénol pour obtenir la coloration rouge, l'action seule, un peu prolongée, de l'acide sulfurique suffit pour la faire apparaître.

*Arbutine* (3), difficilement soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, mais soluble dans l'eau bouillante. Les acides faibles la dédoublent en glucose, hydroquinone et méthylhydroquinone. Ces derniers peuvent être enlevés à l'aide de l'éther. La solution éthérée évaporée, laisse un résidu qui fournit de la quinone, quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique étendu et du bioxyde de manganèse.

*Daphnine* (4). Ce glucoside peut être précipité par l'acétate de plomb. Il est difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il jaunit sous l'influence des alcalis. Les ferments, de même que les acides faibles le dédoublent en daphnétine et glucose. D'autres principes constitutifs de l'écorce du Mezereum donnent naissance à de l'ombelliférone par distillation sèche.

*Salicine*. Elle se présente sous forme de cristaux aiguillés qui agissent sur la lumière polarisée. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants, mais beaucoup moins à froid. Elle est insoluble dans l'éther. L'alcool amylique l'enlève à ses dissolutions aqueuses (V. § 56).

L'hydrate de plomb ne la précipite pas. Soumise à l'action des acides faibles bouillants, elle se dédouble en glucose et en saligénine soluble dans l'éther.

La salicine, de même que la saligénine, sous l'influence d'un mélange oxydant (acide sulfurique étendu et bichromate de potasse), se transforment en acide salicyleux.

L'acide sulfurique concentré colore la salicine et la saligénine en rouge vif.

Le réactif de Frœhde donne avec la salicine une coloration d'un beau violet qui peut servir à caractériser le glucoside dans les tissus végétaux.

*Populine*. Ce glucoside se dédouble sous l'influence des acides faibles en glucose, salirétine et acide benzoïque. Chauffée avec le mélange oxydant de bichromate et d'acide sulfurique, elle fournit, comme la salicine, de l'acide salicyleux. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge et le réactif de Frœhde en violet, mais d'une nuance un peu moins vive que celle que donne la salicine dans les mêmes conditions.

Elle est plus difficilement soluble que la salicine dans l'eau et l'alcool. L'alcoo

(1) *Flora Jahrb.*, 57, 1874, n° 15.
(2) *Flora Jahrb.*, 57, 1874, n° 25.
(3) *Ann. der Ch. u. Ph.*, t. CVII, p. 228; t. CXVIII, p. 292; 1875, t. CLXXVII, p. 334.
(4) *Ann. der Ch. u. Ph.*, 1858, t. CV, p. 1.

amylique, de même que le chloroforme, l'enlèvent à ses solutions aqueuses; la benzine également, mais bien plus difficilement (voir § 55). La populine se dédouble beaucoup plus facilement sous l'influence des acides que la salicine.

*Benzohélicine* (1), découverte par Johanson dans l'écorce de saule, se présente sous forme d'aiguilles incolores, solubles dans l'eau et l'alcool.

L'acide sulfurique la colore en jaune pâle. Le réactif de Frœhde ne donne pas de coloration violette. Elle se dédouble sous l'influence des acides faibles en glucose, acide benzoïque, et en une substance résineuse qui se colore en rouge de sang en présence de l'acide sulfurique concentré.

*Philyrine* (2), beaucoup plus difficilement soluble dans l'eau et l'alcool que la salicine, se dédouble sous l'influence des acides faibles en glucose et en philygénine, isomère de la saligénine, substance qui partage avec la philyrine la propriété de se colorer en amaranthe au contact de l'acide sulfurique concentré.

*Phlorrhizine* (3). Ce glucoside est constitué par des aiguilles fines, incolores, peu solubles dans l'eau froide, très solubles, au contraire, dans l'eau chaude. Il est très soluble dans l'alcool ordinaire et dans l'alcool méthylique, mais très peu dans l'éther. Les acides faibles le dédoublent en glucose et en phlorrhétine.

L'acide sulfurique concentré le colore en rouge, le réactif de Frœhde en bleu vif. L'ammoniaque, au contact de l'air, le fait successivement passer par les teintes jaune, rouge et bleu.

*Esculine* (4), se présente sous la forme d'aiguilles fines, incolores. Elle se dissout dans 12,5 p. d'eau bouillante, 672 p. d'eau froide, 24 p. d'alcool bouillant et 120 p. d'alcool froid. Le choroforme l'enlève à sa solution aqueuse. Les acides étendus bouillants la dédoublent en esculétine et en glucose. L'esculétine se colore en jaune au contact des alcalis. Le bisulfite d'ammoniaque la dissout; additionné d'amoniaque, ce mélange, exposé à l'air, prend une coloration rouge de sang qui passe plus tard au bleu et fournit alors des produits de dédoublement.

Sa solution présente une belle fluorescence bleue qui s'accentue davantage par addition d'un alcali et disparaît au contact des acides.

*Fraxine*. Ce glucoside est constitué également par des aiguilles incolores très déliées; il est moins soluble dans l'alcool et l'eau que le précédent, mais un peu plus dans l'éther : cette solution présente la fluorescence bleue.

Le chlorure ferrique la colore d'abord en vert, et finit peu à peu par former un précipité jaune.

L'acétate de plomb la précipite (5).

*Syringine* (6). Aiguilles fines, incolores, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. LXXXI, p. 245; t. XCVI, p. 375.

(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. XXIV, p. 242; t. XCII. p. 109. — *Chem. Central.*, 1861, p. 29.

(3) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. CIV, p. 397.

(4) [La *manaca rouge*, produit médicamenteux nouveau, fort en honneur dans diverses parties de l'Amérique, renferme un principe très voisin de l'esculine, qui en diffère néanmoins par sa composition moléculaire. Il contient 55 pour 100 de carbone et se dissout plus facilement dans l'éther. (Lenardsohn, *Dissert. Dorpat*, 1883.)]

(5) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXXXVII, p. 26, 1863.

(6) V. *Syringopicrine. Arch. f. Pharm.*, t. CIX, p. 26, 1862. — V. *Ligustrine, glucoside voisin de la syringine, id.*, t. CV, p. 26.

L'acide sulfurique concentré la colore en bleu foncé ; le réactif de Frœhde produit d'abord une coloration rouge sang, puis rouge violacé. L'acide azotique donne naissance à une teinte rouge vif.

Le chloroforme l'enlève à ses solutions.

Nous renvoyons aux ouvrages originaux pour les réactions principales relatives à la *globularine* (1), à la *coriamyrtine*, à la *pittosporine* (2) et à la *samaderine* (3).

*Colocynthine.* On peut l'obtenir sous forme d'aiguilles légèrement jaunes, qui rougissent sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, de même qu'en présence du réactif de Frœhde.

Elle est très amère, facilement soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. On peut l'enlever à ses solutions au moyen d'alcool amylique, ou mieux encore de chloroforme. L'acétate de plomb, de même que le tannin, la précipitent.

*Bryonine.* Voir le travail complet de Walz (4) relatif à ce sujet.

*Ononine* (5), se colore petit à petit en rouge cerise sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

*Apiine.* Cristaux soyeux, brillants. Composé soluble dans l'eau chaude, plus facilement encore dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther.

Ses solutions aqueuses ou alcooliques ont la particularité de prendre une consistance gélatiniforme après refroidissement. Le sulfate ferreux la colore en rouge sang; les alcalis en jaune.

*Datiscine*, glucoside qui se colore en jaune sous l'influence des alcalis; verdit au contact du chlorure ferrique et précipite en jaune en présence de l'acétate de plomb.

Il a été étudié par Braconnot (6) et Stenhouse (7).

Les semences du Xanthum Strumarium renferment un autre glucoside qui présente la plus grande analogie avec la datiscine.

*Physaline* (8), très soluble dans le chloroforme (V. Chautard et Dessaigne).

*Dulcamarine* (9), remarquable par sa solubilité dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. Elle est précipitable par l'acétate de plomb et le tannin. Elle se colore en rouge brun par les alcalis et en rouge foncé, puis rose, par l'acide sulfurique concentré.

*Hespéridine.* Glucoside cristallisable sous forme de sphéroèdres, difficilement soluble, à froid, dans l'alcool et dans l'eau; soluble dans l'acide acétique et dans l'alcool à chaud, insoluble dans l'éther.

Elle devient rouge brun au contact du chlorure ferrique (10), et rouge vif par l'acide sulfurique concentré.

(1) *N. Jahresb. f. Pharm.*, t. VII, p. 1; t. XIII, p. 281. — Heckel et Schlagdenhauffen, *Dictionnaire de Dechambre*, 1883.
(2) *The organic constituests of Plants*, Melbourne, 1878.
(3) *Jahresb. f. Pharm.*, 1872, p. 208.
(4) *N. Jahresb. f. Pharm.*, t. IX, p. 65, 217.
(5) *Chem. Central.*, 1855, p. 449, 470.
(6) *Ann. de Chim. et Phys.*, t. II, p. 277.
(7) *Arch. f. Pharm.*, t. XCIX, p. 1, 1848.
(8) *N. Repert. f. Pharm.*, t. I, p. 216.
(9) *Arch. f. Pharm.*, 1875, p. 289.
(10) *Zeitschr. f. Chem.*, t. II, p. 103. — *Ber. d. d. Ch. G.*, t. XIV, p. 946, 1881.

La *limonine* se comporte de même.

Elle n'est pas précipitée par l'acétate de plomb.

Dissoute dans une solution étendue de potasse caustique, puis soumise à la dessiccation, l'hespéridine, dans ce milieu alcalin, traitée au bain-marie par l'acide sulfurique concentré, donne un liquide rouge, puis violet. La forme particulière sphéroèdrique de ses cristaux permet de la reconnaître dans les tissus.

*Crocine* (*Polychroïte*), constitue une poudre brun rouge, difficilement soluble dans l'éther et l'eau, plus soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré la colore en bleu. Les acides étendus la dédoublent à chaud en glucose et en crocétine; il se développe pendant cette réaction une odeur safranée très prononcée. La crocine est précipitée par l'acétate de plomb (1).

*Glycyrrhizine* (2), substance cristallisable sous forme de sphéroèdres, composés d'aiguilles prismatiques. On l'obtient à l'état de combinaison avec les bases quand on épuise la racine de réglisse par l'eau; purifiée par des traitements à l'acide acétique cristallisable, elle est à peu près insoluble dans l'eau et y forme une espèce de gelée. Elle est azotée, difficilement soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. Elle est précipitée de sa solution aqueuse par l'acide sulfurique concentré, par l'acétate de plomb et par le chlorure de calcium. La précipitation par le premier de ces trois réactifs avait servi autrefois à Neese pour le dosage de la glycyrrhizine dans le suc de réglisse.

Voici le nom de quelques autres glucosides pour l'étude desquels nous renvoyons aux mémoires originaux : *panaquillone* (3), *thèvetine* (4), *chamaelirine* (5), *nériodorine* et *nériodoréine* (6), *gratioline* (7), *paridine* (8), *digitaline* et *digitaléine* (V. § 155).

*Cyclamine* (9) (*primuline*), glucoside cristallisable, très soluble dans l'eau, qu'elle rend mousseuse; soluble dans l'alcool étendu, difficilement soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther; présente la plus grande analogie avec la saponine (V. §§ 77 et 167).

*Convallarine* et *convallamarine*. Walz (10) un des premiers s'est occupé de ce glucoside, qui dans ces derniers temps a fixé l'attention de bon nombre de savants, tant chimistes que physiologistes.

*[Saint-Matin plus tard, en 1865, a retiré du muguet un alcaloïde particulier, la majaline, une huile essentielle, une matière colorante jaune et de la cire]*.

La convallarine est difficilement soluble dans l'eau, à laquelle elle communique la propriété de mousser, très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

La convallamarine se dissout plus aisément dans l'eau; elle est précipitée par le

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. CI, p. 65.
(2) *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. CXCVII, p. 105.
(3) Garrigues, *Chem. Central.*, 1854, p. 721.
(4) De Vry, *Jahresb. f. Pharm.*, 1877, p. 112.
(5) Greene, *Ann. Journ. of Pharm.*, 1878, t. L, p. 250.
(6) Sitz., *Ber. d. Dorp. Nat. Ges.*, 1880, p. 420.
(7) Marchand, *Journ. de Ch. méd.*, t. XXI, p. 517. — Walz, *Jahresb. f. Pharm.*, t. X, p. 71; t. XXI, p. 1.
(8) *Jahresb. f. Pharm*, t. IV, p. 3; t. VI, p. 10; t. IX, p. 25.
(9) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 287.
(10) *Jahresb. f. Pharm.*, 1858, t. X, p. 145.

tannin. L'acide sulfurique lui communique une teinte violette, l'acide chlorhydrique une teinte rouge. Le chloroforme l'enlève à ses solutions (V. § 55).

*[Elle n'est pas cristallisable. Les acides étendus la dédoublent en glucose et convallamarétine]*.

*Helléborine* et *helléboréine* (1). La première est difficilement soluble dans l'eau froide; assez soluble dans l'alcool et le chloroforme. L'helléboréine, au contraire, est très soluble dans l'eau, beaucoup moins bien dans l'alcool et insoluble dans l'éther. De même que la convallamarine, elle peut être enlevée à ses solutions au moyen de chloroforme. Toutes deux se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec coloration rouge.

*Scillaïne*. Glucoside analogue à la digitaline, contenu dans les bulbes de Scilla maritima, difficilement soluble dans l'eau à froid, soluble au contraire dans l'alcool. Se dédouble sous l'influence des acides faibles en glucose et en un autre produit très soluble dans l'éther. Traitée par l'acide chlorhydrique bouillant, elle se dissout en colorant le liquide en rouge et en fournissant un précipité floconneux. L'acide sulfurique concentré donne un liquide brun avec fluorescence verte qui prend une teinte violacée sous l'influence du brome.

La scillaïne n'est pas précipitée par l'acétate de plomb (2).

La *saponine* et la *digitonine* constituent également des glucosides déjà étudiés question (§§ 77, 78, 79 et 155). Ils sont peu solubles dans l'alcool absolu.

Nous ne les mentionnons ici que pour rappeler certaine propriété — celle de produire de la mousse en présence de l'eau — commune à des composés du même ordre, tels que la cyclamine etc., etc. et pour nous permettre de citer une série d'autres corps très voisins de la saponine.

La *sénégine* doit être rangée en première ligne, et cela avec d'autant plus de raison que divers auteurs la croient identique avec la saponine. D'après Christophson, les réactions des deux substances seraient absolument les mêmes, sauf que la coloration violette, produite par l'acide sulfurique concentré, apparaîtrait plus vite dans un cas que dans l'autre. En se basant sur cette réaction, l'auteur imagine un procédé de dosage identique à celui du § 78.

Le même chimiste a constaté en outre que la saponine, ainsi que la sénégine, étaient associées dans un certain nombre de drogues à une autre substance, beaucoup plus active qu'elles, et jouissant de la propriété d'agir sur l'organe central de la circulation. Ce composé n'est pas précipité de ses solutions par l'eau de baryte et peut être isolé à l'aide d'un véhicule approprié, après avoir fait passer préalablement un courant d'acide carbonique dans la liqueur primitive. Mais on n'a pas encore réussi jusqu'à présent à l'obtenir dans un état de pureté absolue.

*Mélanthine* (3). Glucoside analogue à la saponine, découvert par Greenish dans la semence d'une sorte de nigelle cutlivée aux environs de Moscou. Elle se différencie surtout de la saponine par sa faible solubilité dans l'eau et son facile dédoublement en glucose et en mélanthigénine.

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXV, p. 55.
(2) *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, t. II, p. 22, 1879.
(3) *Pharm. Journ. a. Trans.*, 1880, n° 516, p. 909.

Sa solution dans l'acide sulfurique concentré devient rosée après addition de chlorure stanneux ; il se produit en même temps un précipité floconneux de même couleur.

La *smilacine* extraite de la salsepareille avait également été pour ainsi dire confondue autrefois avec la saponine; mais Flückiger (1) a démontré que le soi-disant principe n'était autre chose qu'un mélange dans lequel la *parilline* jouait le principal rôle. Celle-ci d'ailleurs présente une grande analogie avec la sapogénine. Or, comme le produit de dédoublement de la saponine se trouve à l'état normal dans la salsepareille, il est plus que probable que la parilline, préexistant dans la plante, constitue elle-même un produit de dédoublement formé au sein des tissus.

La parilline n'est pas soluble dans l'eau froide, mais dans 20 p. 100 d'eau bouillante. L'alcool à 0,83 de densité la dissout mieux que tout autre véhicule.

L'acide sulfurique concentré agit sur elle comme sur la saponine. L'acide à 10 p. 100 la dédouble à l'ébullition en glucose et en parigénine ; le liquide prend une belle teinte fluorescente verte. La solution chlorhydrique se colore de la même façon en présence d'un mélange à parties égales de chloroforme et d'alcool.

La *sapogénine* possède à peu près les mêmes propriétés que la parilline. Rochleder prétend qu'elle contient encore un reste glucosique et qu'en conséquence elle ne serait qu'un produit incomplet de dédoublement. Elle se différencie d'avec la *digitorésine* par sa réaction en présence de l'acide sulfurique concentré : cette dernière jaunit et la couleur se maintient sans altération, tandis que la sapogénine passe peu à peu du jaune au violet (V. § 155).

*Indican*. Quoique cette substance n'ait pas une fonction glucosidique, dans la véritable acception du mot, nous croyons cependant devoir en parler, en raison de l'analogie de sa constitution avec celle des glucosides. Elle fournit, en effet, sous l'influence de certains agents, des produits de dédoublement dont les facteurs sont l'*indiglucine*, composé voisin des sucres, et l'*indigo bleu* : ce dernier constitue soit son dérivé immédiat, ou résulte de la transformation ultérieure de l'indigo blanc, qui par fixation d'oxygène, devient indigo bleu.

L'indican se trouve d'ailleurs dans beaucoup de plantes fraîches, dans les feuilles surtout, mais il s'altère pendant la dessiccation. On l'obtient en épuisant les substances à l'aide de l'alcool et en évaporant la solution à la température ordinaire, mais autant que possible dans un courant d'air sec. On agite les liquides avec de l'hydrate de cuivre récemment précipité afin d'éliminer un certain nombre de corps étrangers; on précipite le cuivre dissout au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré; on évapore le nouveau liquide à une basse température, on reprend le résidu par l'alcool et l'on précipite par l'éther. Les acides faibles à l'ébullition dédoublent l'indican, ainsi obtenu, en indigo bleu et en indiglucine.

L'indigo bleu se caractérise par son insolubilité dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Il se dissout dans le phénol et l'acide sulfurique concentré; il se laisse sublimer et se transforme, en présence des alcalis additionnés de glucose, en

(1) Flückiger et Hanburg, *Pharmacographie*, p. 646. — *Arch. f. Pharm*, t. X, p. 535.

indigo blanc. Cette réaction peut être mise à profit pour le déceler dans les tissus : il suffit de faire passer un courant d'air à travers les liquides d'épuisement, pour obtenir le précipité bleu caractéristique.

### Principes amers difficilement solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et ne possédant pas la fonction glucosidique.

§ **168.** — Nous ne mentionnerons ici que les noms de ces composés, en signalant au lecteur les mémoires originaux relatifs à leurs préparations et à leurs propriétés.

*Antiarine* (1), *aristolochine* (2), *calenduline* (3) (forme une gelée consistante avec de l'eau), *californine* (4) (très probablement un mélange d'alcaloïdes parmi lesquels la *loturine*, avec sa fluorescence verte en solution acide, paraît offrir le plus d'intérêt), *carapine* (5), *cratégine* (6), *cusparine* (7) (colorable en vert par l'acide azotique et en rouge par le nitrate mercureux), *cnicine* (8) (remarquable par sa coloration verte au contact de l'acide chlorhydrique et la teinte rouge provoquée par l'acide sulfurique, sa solubilité dans la benzine et le précipité que détermine l'acétate basique de plomb dans ses solutions aqueuses), *géraniine* (9), *lactucine* (10) et composés analogues, *linine* (11), *lupinine* (12), *mudarine* (13), *olivile* (14), *quercine* (15), *quinovine* (16) (fournit après ébullition avec les acides faibles de l'acide quinovique, composé qui présente au contact du sucre et de l'acide sulfurique les mêmes phénomènes de coloration que l'acide cholique), enfin la *sparattospermine* (17).

(1) *Zeitsch. d. oester. Apot. Ver.*, 1868, p. 92.
(2) *Jahresb. f. Pharm.*, t. XXVI, p. 73.
(3) *Id.* 1820.
(4) *Ber. d. d. ch. Ges.*, t. II, p. 1542, 1878.
(5) *Viertelj. f. prak. Pharm.*, t. X, p. 422.
(6) *Journ. de ch. méd.*, t. XVII, p. 8.
(7) Saladin, *Journ. de ch. méd.*, t. IX, p. 388. — Oberlin et Schlagdenhauffen, *Journ. de chim. et de pharm.*
(8) *Journ. de ch. méd.*, t. XXI, p. 69.
(9) *Arch. f. Pharm.*, t. XXII, p. 29.
(10) *Arch. f. Pharm.*, t. CXI, p. 1, 1862.
(11) *N. Repert. f. Pharm.*, t. X, p. 11.
(12) *N. Repert. f. Pharm.*, t. I, p. 446. — *Ber. d. d. ch. Ges.*, t. II, p. 2200.
(13) *Phil. Mag.*, t. V, 10, p. 465.
(14) *Ann. de Ch. et Phys.*, t. III, p. 105.
(15) *Arch. f. Pharm.*, t. XXXIV, p. 167.
(16) *Handb. d. org. chem.*, t. VI, 3, 2017. — *New. Tijdschr. v. d. Pharm. in Nederl.*, 1878, p. 152, 306.
(17) *Zeitsch. d. allg oest. Apoth. Ver.*, 1878, p. 133.

**Aloïnes. — Principes amers, difficilement solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans l'eau et ne possédant pas, comme les précédents, la fonction glucosidique.**

§ **169.** — Ces composés méritent d'être rangés dans une classe spéciale, en raison de leurs propriétés communes. Quoique solubles dans l'eau, les aloïnes ont néanmoins des degrés de solubilité variables : celui de la natal-aloïne, par exemple, est le plus faible, tandis que celui de l'aloïne du Cap est beaucoup plus considérable.

En rapportant la composition des aloïnes à un même nombre d'atomes d'oxygène, on obtient les formules suivantes pour les divers composés (1) :

| | |
|---|---|
| Aloïne des Barbades. . . . . . . . . . . . . . . | $C^{48}H^{58}O^{20} + 6H^{2}O$ |
| Aloïne du Cap. . . . . . . . . . . . . . . . . . | $C^{46}H^{58}O^{20} + 6H^{2}O$ |
| Aloïne de Succotrin. . . . . . . . . . . . . . . | $C^{45}H^{52}O^{20} + 6H^{2}O$ |
| Aloïne de Natal. . . . . . . . . . . . . . . . . | $C^{45}H^{56}O^{20} + 6H^{2}O$ |
| Aloïne de Zanzibar. . . . . . . . . . . . . . . | $C^{45}H^{50}O^{20} + 6H^{2}O$ |
| Aloïne de Curaçao. . . . . . . . . . . . . . . . | $C^{44}H^{50}O^{20} + 6H^{2}O$ |

Toutes ces aloïnes se présentent sous la forme de cristaux aiguillés jaunes. Traitées par l'eau, elles ont une grande tendance à former des solutions sursaturées, au sein desquelles elles se déposent à l'état amorphe et anhydre. Il résulte de là que l'on n'obtient les composés cristallisés qu'avec difficulté; la natal-aloïne donne les résultats les plus prompts.

Le chlorure ferrique colore leurs solutions aqueuses en vert : celle de la natal-aloïne résiste le plus longtemps à la réaction. L'acétate de plomb les précipite complètement à la longue.

Le chlorure de platine colore l'aloïne des Barbades et celle de Curaçao, petit à petit, en rouge puis en violet, celles de Succotrin et du Cap en rouge brun, celle de Natal en brun jaune.

Additionnées de chlorure d'or, leurs solutions affectent une teinte framboise qui passe ensuite au violet. La natal-aloïne devient violette sous l'influence de l'acide chlorhydrique; les aloïnes des Barbades et de Curaçao rougissent par l'addition de l'azotate mercureux.

Toutes jouissent de la propriété de se combiner au brome et de former des composés insolubles contenant de 40 à 44 p. 100 de ce métalloïde. MM. Dragendorff et Kondracki (2) ont cru pouvoir baser sur cette propriété un moyen de dosage des aloès du commerce. Cependant il résulte des expériences d'un des élèves du professeur de Dorpat que ce procédé n'est pas applicable, vu qu'il peut se former des produits de substitution différents. Il serait intéressant d'étudier les conditions dans lesquelles les dérivés bromés à 40 ou 44 p. 100 de brome prennent naissance.

(1) Treumann, *Contribution à l'étude des aloès*, Diss. Dorpat, 1880. — Flückiger; *Wochensch. f. Pharm.*, 1870, p. 331. — *Ph. Journ. and Trans.*; 1871, p. 193.

(2) *Contrib. à l'étude des aloès*. Diss. Dorpat, 1874.

Dragendorff et Kondraki avaient espéré établir une autre méthode de dosage, basée sur la propriété qu'a le tannin de former dans les solutions d'aloès un précipité, soluble dans un excès de réactif, dont la quantité correspondrait à la valeur purgative de la drogue. Mais, des expériences nouvelles ayant démontré que cette proportionnalité n'existe pas, Dragendorff retire les faits avancés dans une publication antérieure intitulée : «Dosage des substances les plus actives de la matière médicale. »

L'aloïne se trouve associée dans l'aloès à une substance de nature résineuse qui ne se dissout pas dans 10 parties environ de son poids d'eau. Mais cette matière résineuse est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, de même que dans les solutions concentrées d'aloïne. On constate en outre dans les aloès une autre substance, probablement non purgative, l'*oxyaloïne*, soluble dans l'eau froide, mais non précipitable par le brome.

§ **170.** — Pour terminer ce chapitre, nous rappellerons encore brièvement les noms de quelques matières colorantes, la *robinine*, la *lutéoline*, dont nous avons déjà parlé plus haut à propos du quercitrin, § 152, substances caractérisées par leur couleur jaune, leur solubilité plus grande dans l'alcool que dans l'éther, et nous ajouterons à cette liste la *carthamine* (1), principe colorant de la fleur de carthame. Cette dernière se présente sous la forme d'une matière pulvérulente orange, à reflets verdâtres, très peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans les alcalis et dans l'alcool et précipitable de ses solutions par les acides, insoluble dans l'éther. La carthamine teint la soie en nuances qui varient du rose au rouge cerise.

## ALCALOÏDES

§ **171.** — Les alcoloïdes peuvent être caractérisés à l'aide d'un certain nombre de réactifs, parmi lesquels nous citerons principalement :

1° Le réactif d'*Erdmann*, préparé avec 200 p. d'acide sulfurique concentré et 1 p. d'acide azotique ;

2° Le réactif de *Frœhde* : on l'obtient en ajoutant à de l'acide sulfurique 0gr,01 de molybdate de sodium par centimètre cube.

On peut remplacer le molybdate de sodium par du vanadate d'ammonium, à la dose de 0,5 p. 100, ou dissoudre ce dernier dans de l'acide sulfurique bihydraté.

3° Le mélange d'acide sulfurique et de sucre ;

4° Le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse ;

5° L'acide azotique à 1,3 de densité ;

6° L'acide chlorhydrique ;

7° Le chlorure ferrique.

On verse généralement une ou deux gouttes de ces divers liquides sur le produit d'évaporation de la solution alcoolique, éthérée ou chloroformique de

(1) Schlieper, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1846, p. 357.

l'alcaloïde. Il se produit dans ce cas un phénomène de coloration particulier, caractéristique de telle ou telle substance.

Seulement, quand on veut faire usage du réactif de Schneider, il est préférable de triturer l'alcaloïde avec cinq fois son poids de sucre et d'ajouter ensuite l'acide sulfurique concentré en très faible quantité. Pour caractériser la delphinoïdine, on se sert avec avantage d'une solution de sucre très épaisse à laquelle on ajoute l'alcaloïde, et on y mélange après coup l'acide. S'agit-il du réactif de *Otto*, on fait bien de dissoudre, par avance, l'alcaloïde dans l'acide et de projeter dans le mélange un tout petit cristal de bichromate.

Au lieu du réactif d'Erdmann, on peut employer d'abord de l'acide sulfurique pur; quand l'alcaloïde y est dissout, on incorpore dans le mélange un fragment de nitre qui, en se décomposant, agit par son acide libre et donne lieu à des phénomènes de coloration variables.

Quant au chlorure ferrique, on l'emploie exempt d'acide autant que possible, et on l'ajoute directement à l'alcaloïde cristallisé ou dissout. Ces réactifs peuvent être utilisés également dans les recherches microchimiques. Les tableaux suivants, p. 166 et 168, résument les caractères des alcaloïdes les plus importants.

§ **172**. — Buignet (1) s'est occupé de l'action de la lumière polarisée sur les alcaloïdes; Hesse (2), de même. Meyer (3) et Pœhl (4) ont étudié les spectres d'absorption des liquides colorés produits par divers réactifs en présence de ces bases. Armstrong a fait des recherches sur la propriété dont jouissent les alcaloïdes de pouvoir être sublimés à des températures variables. On emploie à cet effet une étuve analogue à celle qui sert à la détermination des points de fusion (V. § 17). On dispose la substance à examiner entre deux plaques de verre, dont l'inférieure, porte-objet, munie d'un disque cylindrique en verre de $0^m,001$ à $0^m,015$ de haut, est chauffée sur un bain de mercure ou d'alliage; la supérieure est placée au-dessous de l'objectif du microscope. On peut reconnaître de cette façon si le produit sublimé est cristallisé ou non.

Helwig, Guy, Waddington (5) et d'autres encore ont approfondi même sujet.

Erhard, enfin, s'est occupé principalement de l'étude cristallographique (6).

§ **173**. — Il n'est pas sans intérêt d'indiquer ici la composition des combinaisons insolubles des sels doubles d'or et de platine des alcaloïdes les plus importants. Les nombres du tableau ci-contre expriment le poids d'or métallique et de platine contenus dans 100 p. des chlorures doubles desséchés à 100°.

(1) *Journ. de Chim. et Pharm.*, 1862, p. 252.

(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1875, p. 89; *id.*, 1878, p. 16; *id.*, 1877, p. 33. — Bouchardat, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. IX, p. 213.

(3) *Arch. f. Pharm.*, 1878, p. 413.

(4) *Ph. Zeitsch. f. Russl.*, 1876, p. 353.

(5) Hellwig, *Application du microscope à la toxicologie*, Mayence. — Guy, *Pharm. Journ. a. Trans.*, t. VIII, p. 718; t. IX, p. 10, 58, 106, 195, 370. — Waddington, *id.*, t. IX, p. 266, 409. — Stoddart, *id.*, p. 173. — Brady, *id.*, p. 234. — Ellwood, *id.*, p. 152.

(6) *N. Jahresb. f. Pharm.*, 1866, p. 9, 129. — Hühnefeld, *Chimie médico-légale*, Berlin, 1823. — Auderson, *Chem. Central.*, 1848, p. 591. — Taylor, *On Poisons*, Loudres, 1875. — Briaud et Chaudé, *Médecine légale*, Paris, 1858.

| Chlorures doubles. | Or. | Platine. |
|---|---|---|
| Atropine. | 31,37 | » |
| Aconitine. | 22,06 | » |
| Amanitine. | 44,23 | » |
| Berbérine. | 29,16 | 18,11 |
| Brucine. | » | 16,52 |
| Caféine. | 37,02 | 24,58 |
| Cinchonine. | » | 27,36 |
| Cinchonidine. | » | 27,87 |
| Codéine. | » | 19,11 |
| Conchinine. | 40,04 | 27,38 |
| Coniine. | » | 29,38 |
| Curarine. | » | 32,65 |
| Delphinine. | 26,7 | » |
| Delphinoïdine. | 29,0 | 15,8 |
| Emétine. | » | 29,7 |
| Morphine. | » | 19,52 |
| Muscarine. | 43,01 | » |
| Narcéine. | » | 14,52 |
| Narcotine. | » | 15,8 |
| Nicotine. | » | 34,25 |
| Papanérine. | » | 17,82 |
| Pilocarpine. | 35,5 | 24,4 |
| Pipérine. | » | 12,7 |
| Quinine. | 40,0 | 26,26 |
| Strychnine. | 29,15 | 18,16 |
| Thébaïne. | » | 18,71 |
| Théobromine. | » | 25,55 |
| Vératrine. | 21,0 | » |

**§ 174.** — Quand on veut opérer le titrage d'un alcaloïde à l'aide de l'iodure double de mercure et de potassium (connu généralement sous le nom de réactif de Meyer, mais dont la priorité appartient à M. Valser, professeur à l'école de médecine de Reims), on épuise la substance par de l'alcool, on évapore la solution, on reprend le résidu par de l'eau acidulée et l'on ajoute le réactif.

Dans le cas où la matière première est fortement amylacée ou difficile à pulvériser (comme, par exemple, la racine d'aconit), il est préférable de la mettre en digestion d'abord avec de l'acide sulfurique à 1/30 et de ne l'épuiser qu'ultérieurement par l'alcool.

Pour le dosage de l'atropine, on arrive difficilement à saisir le moment où la précipitation par l'iodure double est terminée. L'opération réussit toujours, à la condition de verser d'un coup la solution titrée, en quantité suffisante, pour précipiter la majeure partie de l'alcaloïde; de laisser reposer pendant quelques heures, afin que le précipité puisse se réunir complètement et continuer de la sorte, jusqu'à ce qu'une nouvelle goutte de réactif ne produise plus de trouble. Plus on approche du point de saturation, plus la liqueur s'éclaircit rapidement. Quand l'opération est près d'être terminée on peut verser le réactif toutes les cinq ou dix minutes.

Le dosage peut être effectué également au moyen de la balance : le précipité une fois obtenu en présence d'un excès de réactif est redissout dans l'alcool; on

| ALCALOÏDES. | ACIDE SULFURIQ. pur. | RÉACTIF d'Erdmann. | ACIDE SULFURIQ. et sucre. | RÉACTIF de Froehde. | ACIDE AZOTIQUE | AC. CHLORHYDR. concentré. | ACIDE SULFUR. et bichromate. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aconitine...... | Peu à peu violet. | Peu à peu violet. | Beau rouge. | Jaune brun. | Rouge brun. | Incolore. | » |
| Aspidospermine. | Incolore. | » | » | Incolore. | » | » | Légèrement brunâtre. |
| Atropine....... | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Blanc sale. |
| Bebéerine ...... | Vert olive. | Vert olive. | » | Brun verdâtre. | Brun rouge. | » | » |
| Berbérine ...... | Idem. | Vert olive. | » | Brun verdâtre. | Rouge. | » | » |
| Brucine........ | Incolore. | Rouge. | Incolore. | Rouge. | Incolore. | Incolore. | Orange. |
| Caféine......... | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | » | Incolore. | Incolore. |
| Calabarine...... | » | » | » | » | » | » | » |
| Chélidonine .... | Incolore. | Vert. | » | » | » | » | » |
| Cinchonine..... | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Jaune pâle. |
| Cinchonidine... | Idem. | Idem. | Idem. | Idem. | Idem. | Idem. | Idem. |
| Codéine........ | Incolore. | Peu à peu bleu | Rouge. | Lentement bleu foncé. | Jaune. | » | Vert olive. |
| Colchicine..... Colchicéine..... | Jaune. | Bleu. | Jaune. | Jaune. | Bleu. | Incolore. | Vert, puis brun. |
| Conchinine..... | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Verdâtre. | Incolore. | Incolore. | » |
| Coniine ........ | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | » |
| Curarine ....... | Rouge. | Incolore. | Incolore. | » | » | » | Bleu passe au violet. |
| Delphinine ..... | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | » | » |
| Delphinoïdine.... | Rouge. | Incolore. | Vert. | Rouge sang. | » | » | » |
| Emétine........ | Brun vert. | Passe à l'orange. | » | Rouge et vert. | » | » | Brun. |
| Geissospermine.. | Incolore. | Colorat. bleue. | Rouge cerise. | Bleu violet passe au vert. | Vert jaunâtre. | » | Comme la strychnine. |
| Gelsemine...... | Jaune rouge. | » | Rouge. | » | » | » | Comme la strychnine. |
| Hydrastine..... | » | » | » | » | » | » | » |
| Hyoscyamine... | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Blanc sale. |
| Jervine........ | Jaune puis vert | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | » |

| ACIDE SULF. MONOHYDR. et vanad. d'am. 0,5 % | ACIDE SULF. BIHYDR. et vanad. d'am. 0,5 % | CHLORURE ferrique. | AUTRES RÉACTIONS. |
|---|---|---|---|
| Brun. | Incolore. | Précipité jaune. | Le précipité obtenu par l'acide phosphomolybdique bleuit après quelque temps. |
| Rose, devient orange. | Incolore. | » | Chauffé avec de l'acide perchlorique (D=1,13 à 1,14) ou avec de l'acide sulfurique et une trace de chlorate, il donne naissance à une coloration rouge. Chauffé avec du bichlorure de platine, il se colore en violet. |
| » | » | Pas précipité. | Dilate la pupille. — Quand on ajoute un excès d'acide azotique, qu'on évapore au bain-marie et qu'on humecte la masse avec une goutte d'une solution alcoolique de potasse caustique à 90 p. 100, on obtient une coloration rouge intense. |
| Brun rouge. | Brun clair devient rouge violet. | » | Rougit en présence d'un peu de ClH additionné de chlore. |
| Violet puis rouge brun | Jaune. | » | Devient violet au contact d'acide sulfurique concentré additionné d'acide sélénieux. |
| Jaune rouge, orange foncé, puis incolore. | Jaune rouge, orange foncé, puis incolore. | » | Couleur madère sous l'influence d'acide perchlorique bouillant. — Beau rouge en présence d'acide sulfurique 1/8 et de bichromate de potasse. — La solution nitrique évaporée à sec et traitée par ClSn devient violette. |
| » | » | Pas précipité. | La solution additionnée de Cl ou Br, évaporée, donne un résidu qui rougit par $AzH^3$. |
| » | » | » | Le ppté fourni par le réactif de Meyer (Valser) est insol. dans l'alcool. |
| » | » | » | |
| » | » | » | Traité par Cl puis par l'ammoniaque ne verdit pas. |
| » | » | » | Idem. |
| » | » | Incolore. | Chauffé avec $SO^4H^2$ et additionné de chlorure ferrique devient bleu. — Traité par $SO^4H^2$ additionné d'acide sélénieux devient vert. |
| Vert grisâtre passe au bleu. | A peine trace de coloration. | » | La solution bleue obtenue par l'acide sulfurique additionnée de nitre devient rouge après addition de potasse caustique. |
| » | » | » | Traité par Cl puis par $AzH^3$ verdit. |
| » | » | » | Traité par HCl donne un précipité cristallin. |
| » | » | » | |
| » | » | » | |
| Rouge brun. | Rouge brun. | » | La solution sulfurique devient violette par addition de Br. |
| Brun. | Brun. | » | Le réactif de Frœhde additionné de ClH donne coloration bleue. |
| » | » | » | Acide sulfurique et $PbO^2$ : coloration bleue puis violacée ; ne rougit pas en faisant bouillir avec du chlorure d'or. |
| Pourpre, rouge violet. | Pourpre, vert bleuâtre. | » | Acide sulfurique et oxyde de cérium donne coloration rouge cerise. Acide sulfurique et $PbO^2$ coloration verte. L'acide sulfurique trihydraté et le bichromate donne une coloration rouge violacée qui passe rapidement au vert. |
| Carmin. | Carmin, puis orange. | » | Dilate la pupille. |
| » | » | Pas précipité. | La solution, traitée par de l'acide nitrique en excès, est évaporée à siccité au bain-marie. Le résidu additionné d'une goutte de solution alcoolique de potasse caustique à 90 p. 100, fournit une coloration rouge. L'atropine se comporte de même. |
| » | » | » | |
| » | » | » | |

| ALCALOÏDES. | ACIDE SULFURIQ. pur. | RÉACTIF d'Erdmann. | ACIDE SULFURIQ. et sucre. | RÉACTIF de Froehde. | ACIDE AZOTIQUE | AC. CHLORHYDR. concentré. | ACIDE SULFUR. et bichromate. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Morphine....... | Incolore. | Violet. | Rouge. | Violet. | Jaune. | Incolore. | Brun. |
| Narcéine....... | Peu à peu gris puis rouge sang. | Jaune, puis orange. | » | Vert brunâtre, rouge puis bleu. | Jaune. | Incolore. | » |
| Narcotine...... | Peu à peu framboise. | Rouge violet. | » | » | » | » | » |
| Nicotine....... | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | » |
| Népaline....... | Rouge peu à peu | De même. | De même. | » | » | » | » |
| Papavérine..... | Incolore. | Incolore. | » | » | Orange. | Incolore. | » |
| Péréivine....... | Incolore. | Rouge. | Incolore. | Rouge. | Rouge. | Incolore. | Orange. |
| Physostigmine.. | Peu à peu rouge. | De même. | » | » | Rouge. | Rougeâtre. | » |
| Pilocarpine..... | Incolore. | Incolore. | » | » | » | » | Vert. |
| Pipérine....... | Peu à peu vert. | Peu à peu vert. | » | Jaune puis brun | Orange. | » | » |
| Quebrachine.... | Brun. | Colorat. bleue. | Rouge cerise. | Bleu violet passe au vert. | » | » | Comme la strychnine. |
| Quinine........ | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Vert. | Incolore. | Incolore. | Jaune clair. |
| Quinamine..... | » | » | » | » | » | » | » |
| Sabadilline..... | Peu à peu rouge cerise. | Peu à peu rouge cerise. | Peu à peu rouge violet. | Peu à peu rouge violet. | Jaune. | Rouge vineux. | » |
| Sabatrine...... | Idem. | Idem. | Idem. | Idem. | Jaune. | Rouge vineux. | » |
| Solanine....... | Rouge clair. | Rouge clair. | » | » | Bleu sur les bords. | » | » |
| Solanidine..... | Rouge clair. | Rouge clair. | » | » | Bleu sur bords | » | » |
| Staphysagrine.. | Incolore. | Incolore. | Brun. | Violet brun. | » | » | » |
| Strychnine..... | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Bleu, passe rapidem. au violet, puis rouge. |
| Taxine......... | Rouge. | » | » | » | » | » | » |
| Thalictrine..... | » | Vert foncé. | » | » | » | » | » |
| Théobromine... | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. | Incolore. |
| Thébaïne....... | Rouge sang. | Rouge. | » | Orange. | Jaune. | Jaune. | » |
| Vératrine...... | Peu à peu rouge cerise. | Peu à peu rouge cerise. | Peu à peu bleu, puis violet. | Peu à peu rouge cerise. | Jaune. | Rouge. | Rouge brun. |
| Vératroïdine.... | Peu à peu rouge cerise. | Idem. | Idem. | Idem. | Idem. | Décolore à la chaleur. | Idem. |

| ACIDE SULF. MONOHYDR. et vanad. d'am. 0,5 %. | ACIDE SULF. BIHYDR. et vanad. d'am. 0,5 %. | CHLORURE ferrique. | AUTRES RÉACTIONS. |
|---|---|---|---|
| Rouge, puis rouge violet, enfin bleu violet. | Pas de réaction. | Bleu. | Réduit l'acide iodique, le nitrate d'argent, le cyanure rouge. La solution sulfurique traitée par l'acidesélénieux devient verte. |
| Brun, violet, orange. | Brun clair. | » | Les cristaux additionnés d'une solution faible d'iode deviennent bleu. |
| Rouge cinabre, brun rouge, puis carmin. | Rouge cinabre. | » | Beau rouge en évaporant la solution sulfurique. — La solution sulfurique additionnée d'acide sélénieux devient bleue, verte, rouge. |
| » | » | » | Évaporé avec ClH étendu laisse un résidu amorphe. |
| Rouge brun. | » | » | Agrandit le diamètre de la pupille. |
| Bleu verdât. puis bleu. | Incolore. | » | Bleuit quand on chauffe la solution sulfurique. |
| » | » | » | Chauffé avec du nitrate mercurique ne donne pas de coloration rouge. La solution nitrique ne devient pas violette après addition de chlorure stanieux. Chauffée avec du chlorure d'or, sa solution devient rouge. |
| » | » | » | Rougit en présence des hypochlorites; provoque le tétanos. |
| » | » | » | |
| Rouge cerise, puis noir. | Violet, brun, brun noir. | Précipité après addition de ClH. | |
| Bleu violet, puis brun. | Bleu violet, puis brun moins intense. | » | Acide sulfurique et bioxyde de plomb; coloration bleue qui passe au violet. Le chlorure d'or précipite la liqueur en jaune; en la chauffant elle devient rouge. |
| » | » | Pas précipité. | Addition de chlore puis $AzH^3$ devient vert; avec cyanure rouge, coloration rouge. |
| » | » | » | Le précipité par le chlorure d'or se décompose et devient rouge. |
| » | » | » | Peu marquées. |
| » | » | » | Peu marquées. |
| Orange, brun, rouge cerise, enfin violet. | Jaune, orange, carmin, pourpre, enfin violet. | » | En mélangeant à chaud avec 9 vol. d'alcool absolu et 6 vol. de $SO^4H^2$ sur un verre de montre, jusqu'à production d'une légère teinte rouge, on obtient après refroidissement une belle coloration groseille. Un mélange de 6 c. c. d'acide sulfurique, 8 c. c. d'eau et 0,3 de séléniate de sodium donne la même réaction. |
| Idem. | Idem. | » | Les mêmes que la solanine. |
| » | » | » | |
| Violet, bleu, enfin rouge cinabre. | Beau violet, rouge violet, enfin orange. | Précip. brunât. | Coloration bleue avec $SO^4H^2$ et oxyde de cérium ou bien $PbO^2$ ou $MnO^2$. |
| » | » | » | Le chlorure double d'or est facilement soluble. |
| » | » | » | |
| » | » | Pas précipité. | Additionné de Cl ou Br évaporé puis traité par $AzH^3$ donne teinte rouge. |
| Rouge orange. | Rouge orange. | « | |
| Jaune, orange, carmin, pourpre. | Pas de réaction. | Précipité après addit. de HCl. | |
| Idem. | Idem. | « | |

évapore la solution, on pèse le résidu qui renferme le composé $C^{17}A^{24}NO^{3}I^{2}+HgI^{2}$, dans lequel il y a 40,9 p. 100 d'atropine.

L'*hyoscyamine* se dose de la même manière (1).

La *coniine* ne jouit pas des mêmes avantages, puisque le précipité d'iodure double est très soluble (Voir 175 à 180).

Pour le dosage de la *strychnine* et de la *brucine*, contenus toutes deux dans la noix vomique ou dans la fève de Saint-Ignace, la simple précipitation ne suffit pas, vu que le composé insoluble se rapporte à la fois aux deux alcaloïdes ; il faut donc, dans ce cas, procéder, comme nous l'avons indiqué (2), d'une manière spéciale : on commence par épuiser à trois reprises 15 à 30 grammes de matière finement râpée, par de l'acide sulfurique 1/50, en faisant bouillir pendant 10 à 15 minutes et exprimant le résidu dans un nouet.

On concentre les liqueurs, soit 700$^{cc}$ environ, après avoir neutralisé préalablement la presque totalité de l'acide par de la magnésie hydratée ; on amène à consistance sirupeuse et l'on ajoute environ 2,5 vol. d'alcool à 90 p. 100 par volume d'extrait. On laisse reposer et l'on filtre au bout de quelques heures. On lave le précipité de matières pectiques avec de l'alcool à 65 p. 100 et l'on distille les liquides alcooliques, jusqu'à production d'environ 30 à 50$^{cc}$ d'extrait. On épuise le résidu acide par du chloroforme, afin d'éliminer des corps étrangers ; puis, après avoir été privé entièrement de chloroforme, le liquide est sursaturé par de l'ammoniaque et additionné du même dissolvant que précédemment. On agite à plusieurs reprises jusqu'à ce que le chloroforme n'enlève plus d'alcaloïde. On évapore la solution chloroformique et le résidu obtenu constitue le poids $p$ de strychnine et de brucine. On reprend ce résidu par de l'eau acidulée et l'on ajoute la solution titrée d'iodure double dont le nombre de centimètres cubes employés est représenté par $c$ : ces deux opérations, ainsi effectuées, permettent de résoudre le problème à l'aide de deux équations du 1$^{er}$ degré.

La première inconnue, poids de la strychnine, est représentée par :

$$x = 5{,}566\,[0{,}0197.c - p].$$

La seconde, c'est-à-dire le poids de la brucine, par :

$$y = 6{,}566\,[p - 0{,}167.c].$$

Le dosage est plus exact quand, au lieu de déterminer le poids des alcaloïdes, on prend celui des chlorhydrates ; dans ce cas si $p'$ désigne le poids des deux, on obtient pour le chlorhydrate de strychnine la quantité suivante :

$$x = 6{,}1733\,[0{,}02152.c - p'] ;$$

le poids de la brucine sera :

$$y = 7{,}1733\,[p' - 0{,}81852.c].$$

[Dunstan et Sport (*Pharm. Journ. a. Trans.*, 1883, p. 290) ont indiqué récem-

(1) Dragendorff, *Dosage des principes actifs tirés de la mat. médicale*. — Thorey, *Répartition de l'azote dans les feuilles de jusquiame blanche et noire. Diss. Dorpat*, 1869. — *Id.*, *Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1869, p. 265, 333.

(2) *Ph. Zeitsch f. Russl.*, 1866, p. 283.

ment une nouvelle méthode de dosage des alcaloïdes, basée sur l'emploi du cyanure rouge. La strychnine, en effet, forme avec le cyanoferride de potassium un précipité grenu très peu soluble dans l'eau, tandis que la brucine, dans les mêmes conditions, est beaucoup plus soluble ; la combinaison ne se dépose qu'à la longue sous forme de cristaux aiguillés soyeux. D'après cela, les auteurs proposent d'opérer comme suit, dans le but d'effectuer le dosage des alcaloïdes.

On dissout 0,20 du mélange des bases dans 10$^{cc}$ d'eau acidulée, renfermant 5 p. 100 d'acide sulfurique en volumes. On ajoute 165$^{cc}$ d'eau et 25$^{cc}$ d'une solution de cyanoferride à 5 p. 100. On laisse reposer pendant 3 à 6 heures.

Le précipité s'étant formé, on le jette sur filtre et on le lave avec une eau ne contenant que 0,25 d'acide sulfurique. Cela fait, on décompose le produit par l'ammoniaque et on l'épuise par du chloroforme. On évapore le dissolvant et l'on dose la strychnine qui reste.

On opère de la même façon avec le produit filtré qui contient la brucine et l'on détermine le poids de cette base. Les deux résidus chloroformiques constituent donc les deux alcaloïdes séparés.]

La *morphine* et la *narcotine* ne peuvent être dosées indirectement; il faut tout d'abord les isoler : l'emploi de la liqueur titrée (Voir §§ 182 et 187) ne peut servir que comme contrôle du dosage direct par la balance. Le procédé indirect ne peut donc pas être mis en pratique, lorsqu'il s'agit de titrer les alcaloïdes dans l'opium.

Pour la chélidonine et son dosage (Voir § 65 et le traité spécial de Dragendorff, Détermination des principes actifs, etc., p. 98).

Le procédé volumétrique doit également être rejeté pour le dosage isolé des trois alcaloïdes contenus dans les semences de *cévadille* (1). Il peut servir sans doute à des analyses comparatives, mais non à des déterminations directes, à moins toutefois de préparer la matière d'une façon spéciale et d'isoler chacune des bases à l'aide de dissolvants appropriés. On commencerait dans ce cas par isoler les trois bases à l'aide du chloroforme (2) et l'on se guiderait d'après le tableau suivant qui indique leur degré de solubilité relative dans l'éther et dans l'eau :

| | Éther. | Eau. |
|---|---|---|
| Sabadilline. . . . . . . . . . . . . . | insoluble | 150 |
| Sabatrine. . . . . . . . . . . . . . . | très soluble | 40 |
| Vératrine. . . . . . . . . . . . . . . | 10 | 100 |

Le traitement à l'éther séparerait donc, tout d'abord, la sabatrine; la vératrine ne serait dissoute que plus tard et le résidu insoluble constituerait finalement le poids de la sabadilline.

La *calabarine* et la *physostigmine*, contenues dans les fèves de Calabar, ne peuvent pas non plus être dosées indirectement par la méthode volumétrique. Cependant, en se basant sur l'insolubilité du précipité d'iodure double de mercure et de calabarine dans l'alcool et sur la solubilité de celui de physostigmine

(1) Masing. *Arch. f. Pharm.*, 1876, p. 310.

(2) Weigelin, *Recherches sur les alcaloïdes des semences de cévadille. Diss. Dorpat*, 1871. — Masing, *Contrib. à l'étude chimico-légale de la strychnine et de la vératrine. Diss. Dorpat*, 1868.

dans le même véhicule, ainsi que cela résulte des expériences de Harnack et Witckoroski (1), le dosage indirect peut s'effectuer sans difficulté.

**§ 175.** — La *coniine* (2) peut être dosée dans ses solutions ammoniacales, au moyen d'une solution titrée d'acide phosphomolybdique, préparée de façon à déceler 1/10.000 de strychnine ou 4/10.000 de coniine. En employant par conséquent cette liqueur dont 1^cc^ précipite 0^gr^,05 de coniine, l'auteur est arrivé aux résultats inscrits dans la 3^e^ colonne du tableau ci-dessous, très voisins des nombres indiquant la quantité de matière réelle (1^re^ colonne du tableau) contenue dans les solutions examinées.

| QUANTITÉ DE CONINE dissoute. | NOMBRE DE C. CUBES de la solution d'acide phosphomolybdique. | QUANTITÉ DE CONINE obtenue par le dosage. |
|---|---|---|
| 0,125 | 2,5 | 0,125 |
| 0,30 | 6,3 | 0,315 |
| 0,20 | 4,1 | 0,205 |
| 0,15 | 3,1 | 0,155 |
| 0,43 | 8,7 | 0,435 |
| 0,15 | 3,0 | 0,150 |

La *pilocarpine* (3) étant également précipitée par l'acide phosphomolybdique peut aussi être dosée volumétriquement : les résultats toutefois ne sont qu'approximatifs. On épuise 10 grammes de jaborandi par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique au 1/100; on précipite l'infusé par de l'acétate triplombique; on filtre et l'on ajoute à la solution une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour précipiter de nouveau l'excès de plomb. On filtre une seconde fois et l'on ajoute au liquide filtré la solution molybdique. On jette sur filtre le précipité formé, on lave, on dessèche à 100° et l'on détermine le poids de pilocarpine en se basant sur ce que 100 p. de précipité correspondent à 45,66 d'alcaloïde.

Ce procédé laisse à désirer, surtout en ce que l'auteur admet que le précipité est uniquement formé de phosphomolybdate de la base. Or, comme il peut y avoir des composés amidés ou de l'ammoniaque à l'état de combinaison dans ce précipité, il est évident que les nombres fournis par l'auteur sont loin d'exprimer d'une façon absolue la quantité de pilocarpine contenue dans la matière analysée.

L'acide phosphomolybdique peut servir à doser le *quinine* à la condition de ne pas dépasser la température de 70° pour la dessiccation du précipité. Celui-ci renferme 27,3 p. 100 d'alcaloïde.

Pour l'emploi de l'acide phosphotunsgtique (Voir § 177).

On emploie fréquemment le tannin pour effectuer le dosage des alcaloïdes (4). Ce procédé n'est pas sans valeur, mais il ne fournit pas toujours de très bons résultats.

(1) *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol.*, 1876, p. 401.
(2) Zinoffsky, *Dosage de l'émétine, de l'aconitine et de la nicotine. Diss. Dorpat*, 1872.
(3) Pœhl, *Étude des feuilles de pilocarpus offic.*, Saint-Pétersbourg, 1879. — Harnack et Meyer, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1880, p. 67. — Christensen, *Ph Zeitsch. f. Russl.*, 1887.
(4) Lefort, *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1869, p. 117, 241.

Un premier mode opératoire consiste à précipiter la base et à doser le tannate dont le poids servira à calculer celui de l'alcaloïde. La cause d'erreur, inhérente à cette méthode, résulte de ce que les tannates sont loin d'avoir une composition constante.

En second lieu, quand le tannate de l'alcaloïde est obtenu, on peut le décomposer par l'hydrate de plomb, réduire le mélange à siccité et reprendre le résidu par l'alcool. La solution alcoolique évaporée fournira le poids de l'alcaloïde. M. Dragendorff fait remarquer à ce propos que ce procédé n'est applicable qu'autant que le tannate de l'alcaloïde est assez peu soluble pour supporter des lavages, et que la base ne s'altère pas en présence de l'oxyde plombique, ainsi que cela se présente, par exemple, pour la curarine (Voir § 64).

On a imaginé enfin l'emploi de l'*acide picrique* pour le dosage des alcaloïdes. Il n'est pas douteux qu'en combinant cette méthode avec celle des épuisements au moyen de divers dissolvants, on arrive à des résultats assez satisfaisants. [Hager (*Pharm. Centralbl.*, 1881, p. 399) propose de filtrer les picrates des alcaloïdes à 15°, de les laver avec une solution d'acide picrique et de dessécher ensuite le précipité à l'étuve à 40°,-45°. L'analyse du picrate de nicotine lui a fourni 27 p. 100 d'alcaloïde (1).]

**§ 176.** — La *caféine* peut s'extraire facilement à l'aide de l'éther et mieux même qu'avec le chloroforme, à la condition d'opérer à plusieurs reprises. Un mélange de 1 p. 100 de chloroforme et de 3 p. 100 d'éther réussit parfaitement (2).

*[Nous ferons remarquer cependant que dans l'étude chimique de la noix de kola, nous avons obtenu d'excellents résultats avec le chloroforme sans addition d'éther (3)]*.

Pour l'extraction de l'alcaloïde du guaranna, il faut éviter l'emploi de l'eau acidulée. La même remarque s'applique au thé.

Quand on traite directement le thé pulvérisé par le chloroforme, en vue d'en extraire la caféine, ainsi que le propose Lieventhal (4), on ne parvient pas à dissoudre l'alcaloïde en totalité.

La méthode de Claus (5) laisse également à désirer : elle consiste à épuiser la matière par l'éther, à agiter le liquide éthéré avec de l'acide sulfurique étendu, à séparer la couche inférieure acide, à l'évaporer et à la neutraliser par de la magnésie. Le mélange est évaporé à siccité, puis repris par l'éther. La principale objection à faire à ce procédé est que l'acide sulfurique n'enlève pas à l'éther la totalité de l'alcaloïde (6).

Pour doser l'alcaloïde dans le café, il faut dessécher la graine à 110° avant de la soumettre à l'épuisement.

La détermination de la proportion d'alcaloïde ne suffit pas pour fixer la valeur d'un café ou d'un thé; il faut faire un dosage complet de tous les éléments con-

(1) Hager, *Pharm. Central.*, 1871, p. 137, 145. — *Jahresb. f. Pharm.*, 1871.

(2) *Beitr. z. Chem. d. Thees u. Kaflees. Diss. Dorpat*, 1872.

(3) *Journ. de Parm. et de Chim.*, 1883.

(4) *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1872, 369.

(5) *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1862, p. 357 et 565.

(6) Comaille, *Bull. Soc. Chim.*, 1876, t. I, p. 261. — Cazeneuve et Caillol, *id.*, 1877, t. I, p. 199 remplacent la magnésie par la chaux et l'éther par le chloroforme.

tenus dans la plante, tannin, principes pectiques, en même temps que les sels fixes, potasse, acide phosphorique, etc., etc.

[Ces analyses fournissent, sans aucun doute, de précieuses indications sur la nature de la substance examinée, surtout en ce qui concerne le thé. Elles peuvent, dans ce dernier cas, servir à démontrer qu'il y a substitution inconsciente ou fraude, mais ne suffisent pas à faire connaître la bonne ou la mauvaise qualité de la marchandise (Levesie, *Arch. f. pharm.*, 1876, p. 294; Weyrich Jahresb., *f. pharm.*, 1873, p. 148)].

*[Tout récemment M. Brunotte, préparateur à l'École de pharmacie de Nancy, a montré que l'étude histologique pourrait fournir des renseignements plus complets que ceux que donne l'analyse chimique.

En effet, grâce à l'observation attentive, on parvient à déterminer la nature des feuilles, habituellement en usage pour la falsification.

Les caractères micrographiques de ces feuilles diffèrent toujours, en quelques points, de ceux de la feuille de thé vraie.

L'examen des épidermes, de la coupe transversale du limbe et de la nervure suffit à cette détermination. (Thèse, Nancy, janv. 1884.)]

§ **177**. — La *théobromine* des semences de cacao a été dosée par Trojanowski (1), à l'aide du procédé suivant : la matière finement pulvérisée, 5 grammes environ, est épuisée par l'éther de pétrole, puis triturée avec du verre pilé et additionnée d'eau, pour en faire une pâte, et d'un poids égal de magnésie. La masse est évaporée au bain-marie à 60° et évaporée à siccité. Le résidu est épuisé par l'alcool à 80 p. 100. La solution alcoolique est évaporée à son tour, reprise par le pétrole, pour enlever quelques parcelles de matière grasse; enfin la partie non soluble dans ce réactif est jetée sur filtre. On lave, on dessèche et l'on pèse. Le produit obtenu constitue la théobromine. Pour chaque centimètre cube d'alcool, employé au lavage du précipité, il faut compter une perte de 0,0007 de théobromine, quantité à ajouter ultérieurement au poids du précipité obtenu par la pesée directe.

Treumann et Dragendorff ont étudié récemment la solubilité de la théobromine dans divers véhicules. Les résultats de leurs expériences sont consignés dans le tableau ci-dessous :

| DISSOLVANTS. | TEMPÉRATURE. | QUANTITÉ NÉCESSAIRE pour dissoudre 1 partie de théobromine |
|---|---|---|
| Eau | 100° | 148,5 |
| | 17° | 1000 |
| Alcool | 78° | 422,5 |
| | 17° | 4284,5 |
| Chloroforme | 60° | 105 |

(1) *Contrib. à l'étude pharm. et chim. des cacaos. Diss. Dorpat*, 1875. — Leyler, *Pharm. Central.*, 1882, p. 555.

*[La solubilité de la caféine est bien plus grande, ainsi que cela résulte des expériences de Comaille.

| DISSOLVANTS. | QUANTITÉ DE CAFÉINE ANHYDRE dissoute par 100 gr. de liquide | |
|---|---|---|
| | à 17°. | à l'ébullition. |
| Eau | 49,73 | 45,55 |
| Alcool absolu | 0,61 | 3,12 |
| Alcool à 85° | 2,30 | » |
| Chloroforme | 12,97 | 19,02 |
| Éther pur | 0,0437 | 0,36 |
| Sulfure de carbone | 0,0585 | 0,454 |

D'où il suit que pour dissoudre 1 p. de caféine dans l'eau à l'ébullition, il ne faut que 2 p. 19 de ce véhicule tandis que pour en dissoudre 1 p. dans l'alcool il est nécessaire d'employer 32 p. de ce liquide.]*

Les deux alcaloïdes, cependant, se comportent d'une façon identique à l'égard du chlore et de l'ammoniaque ajoutés successivement.

La théobromine ne peut pas être enlevée de ses dissolutions aqueuses au moyen de la benzine. L'acétate de plomb ne la précipite pas en solution aqueuse (*Arch. f. pharm.*, 1878, p. 1).

Wolfram (1) emploie l'*acide phosphotungstique* pour doser la théobromine dans les fèves de cacao, et opère de la manière suivante: 10 grammes environ de matière sont épuisés à plusieurs reprises par l'eau bouillante. Ces liquides ($700^{cc}$ à $800^{cc}$) sont traités par de l'acétate de plomb ammoniacal. Le précipité est jeté sur filtre et le liquide qui passe est additionné de soude caustique, puis évaporé jusqu'à $50^{cc}$. La liqueur est acidifiée ensuite par de l'acide sulfurique qui précipite l'excès de plomb, et se combine à la soude. On filtre sans séparer le sulfate de plomb et dans la liqueur filtrée — qui doit renfermer 6 p. 100 d'acide en excès — on ajoute l'acide phosphotungstique pour faire naître un précipité abondant. Après refroidissement, on lave ce dernier à l'acide sulfurique étendu, et on le décompose ultérieurement par l'hydrate de baryte. On enlève l'excès d'alcali par l'acide sulfurique et celui-ci à son tour par le carbonate de baryte. Après cela on fait bouillir, on filtre à chaud, on évapore et l'on pèse le résidu qui constitue la théobromine.

§ **178.** — Le dosage de la *pipérine* a été effectué par MM. Cazeneuve et Caillol (2) de la manière suivante : à 10 gr. de poivre finement pulvérisé, on ajoute 20 gr. de chaux éteinte et quantité suffisante d'eau pour faire une masse pâteuse liquide. On fait bouillir le tout pendant un quart d'heure, on évapore au

(1) Le réactif se prépare en dissolvant 100 grammes de tungstate de soude et 60 à 80 grammes de soude dans 500 centimètres cubes d'eau additionnée d'acide azotique. *Zeitsch. f. Annal. Chem.*, 1879, p. 346.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1877, t. I, p. 290.

bain-marie jusqu'à siccité et l'on épuise le résidu par l'éther. L'extrait éthéré, évaporé à son tour, fournit un résidu de pipérine qui est repris par l'alcool pour le purifier et le faire cristalliser. M. Dragendorff pense qu'il serait préférable d'épuiser d'abord la poudre par de l'essence de pétrole, afin d'enlever la matière grasse, avant de la soumettre au traitement sus-indiqué. Cette modification permettrait peut-être de supprimer la cristallisation du produit dans l'alcool : un lavage de l'alcaloïde à l'essence de pétrole devrait suffire pour l'obtenir entièrement pur.

§ **179.** — La *nicotine* du tabac peut se doser, d'après Schlœsing, de la manière suivante : les feuilles pulvérisées sont d'abord épuisées par de l'éther, additionné d'ammoniaque, dans un appareil à déplacement continu. On concentre les liqueurs, on fait évaporer l'éther et l'ammoniaque et l'on dose l'alcaloïde volatil au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique. Mais en opérant ainsi, les nombres obtenus sont trop élevés, puisqu'il reste toujours un peu d'ammoniaque mélangé à la base.

Wittstein, Brandl et Liecke emploient une autre méthode qui consiste à épuiser le tabac à l'aide d'une eau acidulée par l'acide sulfurique; ils évaporent jusqu'à consistance sirupeuse, agitent le liquide avec de l'alcool, filtrent, lavent à l'alcool et évaporent la solution. Ils soumettent à la distillation et poussent l'opération jusqu'à 260° en ajoutant vers la fin de la potasse caustique. Le produit qui passe est traité par une liqueur titrée d'acide sulfurique dont l'excès peut être retiré au moyen d'une solution de soude caustique.

Wittstein et Brandl ajoutent immédiatement de la potasse au résidu alcoolique pour opérer la distillation de la base volatile et effectuer sa saturation par de l'acide sulfurique. Ils évaporent les sulfates à siccité, enlèvent à ce mélange le sulfate de nicotine par l'alcool et dosent l'acide sulfurique dans le résidu salin insoluble. En soustrayant le nombre obtenu de celui qui constitue le poids total primitif de l'acide nécessaire à la saturation, ils obtiennent, comme résultat, le poids de l'acide qui a saturé la nicotine; d'où ils concluent nécessairement au poids de la base.

Kosutany traite les feuilles par de l'eau de chaux, jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque, épuise ensuite au moyen de l'eau, agite le liquide filtré avec de l'éther de pétrole et enlève de nouveau à ce dernier l'alcaloïde qu'il contient, en agitant le dissolvant avec de l'acide sulfurique titré. L'excès d'acide employé se dose alors au moyen d'une solution titrée de baryte caustique.

[Kissling (1) mélange 20gr de tabac en poudre avec 10cc d'une solution alcoolique de soude (6gr de soude caustique, 40cc d'eau et 60cc d'alcool à 95 p. 100) et épuise la masse par l'éther dans un appareil à déplacement continu de Tollens. Lorsque le dissolvant n'enlève plus rien, il distille le liquide et ajoute à l'extrait — avant que l'éther ne soit entièrement volatilisé — 50cc d'une solution étendue de soude caustique (4 : 1000). Il soumet ce mélange à la distillation, dans un courant de vapeur d'eau, et s'arrête quand il ne reste plus dans la cornue que 25cc de liquide. Il recueille le produit distillé et détermine, séparément par 100cc,

(1) *Zeitsch. f. Annal. Chem.*, 1882, p. 75.

sa richesse alcaline, au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique. Il se sert d'acide rosolique comme indicateur. Quand le tabac à examiner est très riche en nicotine, il importe de recueillir au delà de 400$^{cc}$ de liquide distillé, puisque les dernières portions contiennent encore quelques milligrammes d'alcali volatil.]

§ **180.**—La *coniine* peut également être dosée à l'aide d'un semblable procédé : on mélange les feuilles de conium avec de la chaux; on fait une pâte liquide qu'on épuise à l'eau bouillante et l'on traite le liquide filtré, soit par de l'éther ordinaire, soit par de l'éther de pétrole, puis on agite ce dernier avec de l'acide chlorhydrique titré et l'on évapore le chlorhydrate de la base. Les résultats toutefois ne sont pas rigoureusement exacts en raison de la volatilisation d'une certaine quantité de chlorhydrate de coniine. (Voir §§ 174 et 65.)

§ **181.** — Comme nous avons déjà parlé plus haut (§ 69) de l'existence de deux alcaloïdes dans une seule et même plante et fait connaître (§ 174) un mode de dosage des deux, nous nous proposons de compléter ce sujet en indiquant le moyen d'en faire la séparation.

Admettons en premier lieu que les deux bases aient une affinité différente pour les acides; telles que la *jervine* et la *vératroïdine* (1) contenues dans les Veratrum album, lobelianum et viride. Admettons, en outre, que les bases aient été isolées à l'aide du chloroforme et redissoutes dans de l'acide acétique au 1/50. Quand on ajoute à cette solution de l'acide sulfurique dilué au 1/5 il se forme un précipité cristallin de sulfate de jervine. 1 partie de ce sel exige 427 p. d'eau froide pour se dissoudre; il contient 15,5 p. 100 d'acide sulfurique $SO^4H^2$.

Le chlorhydrate de la base est moins insoluble; la quantité d'acide qu'il renferme n'est que de 6,55 p. 100. Le nitrate de jervine est encore plus insoluble que les deux premiers, car il faut 1200 p. d'eau froide pour le dissoudre. On l'obtient en ajoutant du nitrate de potasse à la solution acétique de la base.

La *vératroïdine* ne sera jamais précipitée en présence de ces divers acides. La séparation des deux bases ne présente donc pas de grandes difficultés.

Nous rappellerons ici que la *paricine* peut se séparer d'avec d'autres alcaloïdes de quinquina grâce à l'insolubilité de son nitrate.

[La différence de solubilité des sels de deux alcaloïdes, fournis par un même acide, peut servir fréquemment à effectuer la séparation des deux bases. Ce cas se présente notamment quand on a affaire à une solution éthérée de jaborine et de pilocarpine : il suffit d'ajouter de l'acide azotique ($D = 1,4$) pour obtenir immédiatement un précipité grenu d'azotate de jaborine, tandis que l'azotate de pilocarpine se forme beaucoup plus lentement dans la liqueur filtrée.]

Il arrive plus fréquemment que deux alcaloïdes contenus dans une même plante, se comportent d'une manière differente à l'égard d'une base : le premier, par exemple, est précipité de ses solutions, le second ne l'est point; ou bien les deux alcaloïdes sont précipités à la fois, mais l'un d'eux est redissout par un excès du réactif.

Comme exemple du premier cas, nous indiquerons un mélange de *narcéine* et

(1) Tobien, *Kenntniss d. Veratrum alkaloïde. Diss. Dorpat*, 1877.

de *narcotine* dont la seconde est précipitée totalement par l'ammoniaque, tandis que la première ne l'est pas.

De même, quand on a un mélange de *morphine* et de *codéine*, il arrive que l'ammoniaque précipite à peu près complètement la morphine, tandis que la codéine reste en solution et peut en être enlevée à l'aide de la benzine.

Enfin, dans un mélange de morphine et de narcotine, celle-ci est précipitée par l'eau de chaux, tandis que la première ne l'est pas. On peut précipiter ultérieurement la morphine de la solution calcique en ajoutant du chlorure ammonique à la liqueur.

Mais, dans beaucoup de cas, cette méthode de précipitation des alcaloïdes ne donne pas de résultats satisfaisants. Ainsi, par exemple, la *strychnine* dissoute isolément dans un acide, précipite abondamment par l'ammoniaque, tandis que la *brucine*, traitée d'une manière analogue, reste en solution, jusqu'à ce que la majeure partie de l'ammoniaque soit évaporée. Il semble dès lors naturel de supposer que les réactions resteraient les mêmes, en faisant usage d'une solution renfermant les deux bases; mais il n'en est rien, car la brucine se précipite toujours mélangée avec la strychnine.

On peut substituer les *carbonates* ou même les *bicarbonates* aux alcalis caustiques et obtenir des résultats du même genre. Dans le deuxième cas, par exemple, il peut arriver que l'une des bases se transforme en carbonate qui reste en dissolution et que l'autre se précipite à l'état libre. C'est ainsi que, dans le traitement de la solution des alcaloïdes du cinchona succirubra par du bicarbonate de soude, la paricine est précipitée, tandis que les autres alcaloïdes restent en solution.

§ **182.** — Quant à la *solubilité des alcaloïdes dans les dissolvants*, il importe de traiter les bases, préalablement desséchées, par un véhicule approprié, de manière à dissoudre l'une d'elle complètement, si faire se peut, et d'essayer en outre d'agiter leurs solutions aqueuses avec de l'éther, de l'éther de pétrole, du chloroforme ou de l'alcool amylique, afin d'opérer leur séparation.

Comme exemple du premier cas, nous citerons le mélange de *strychnine* et de *brucine* dont la séparation peut se faire au moyen de l'alcool absolu : la brucine se dissout assez facilement tandis que la strychnine y est peu soluble. M. Dragendorff avait indiqué autrefois un second moyen consistant à évaporer la solution benzinique des deux bases. La strychnine se dépose en premier lieu presque complètement. On dissout les eaux mères, on lave avec un peu de benzine et l'on évapore le reste. La brucine se dépose à son tour et ne renferme plus qu'une faible quantité de strychnine (soit 0gr,0683 par centimètre cube de solution). Cette méthode, quoique satisfaisante pour des résultats approximatifs, ne peut cependant pas convenir quand il s'agit d'un dosage rigoureux.

On peut se servir de l'eau, par exemple, pour séparer la *colchicine* d'avec la *colchicéine*, mais il ne faut pas l'employer en proportion trop faible, puisque la colchicéine se dissout plus facilement dans des solutions concentrées de colchicine que dans de l'eau pure. La colchicéine, en effet, est très peu soluble dans l'eau à froid (1).

(1) *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1881, n° 13-18.

L'alcool à 40 p. 100 convient parfaitement pour la séparation de la *cinchonine* (Mœns (1), Stœder (2), Hilbig (3)) d'avec les *bases amorphes* des quinquinas, puisque le premier alcaloïde ne se dissout que dans 1100 p. d'alcool à ce degré de concentration. Cependant, il convient de corriger le dosage et d'indiquer que par centimètre cube d'alcool employé, il se dissout dans ces conditions 0,0002 de cinchonine. On peut, avec plus d'avantage, se servir d'éther anhydre qui ne dissout pas trace de cette dernière base.

Dans certains cas, la séparation des alcaloïdes peut se faire au moyen de l'éther que l'on fait agir sous forme de vapeurs sur le mélange des deux. Après avoir évaporé leur solution éthérée dans un ballon et obtenu l'une à l'état cristallisé, l'autre sous forme amorphe, on dispose le ballon a (fig. 8), contenant les deux

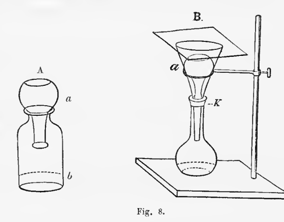



Fig. 8.

bases au-dessus d'un flacon à large ouverture *b*, renfermant environ 10cc d'éther et l'on expose l'appareil à la température de 20° environ. L'alcaloïde amorphe sous l'influence des vapeurs d'éther se dissout petit à petit et l'autre, cristallisé, résiste au dissolvant. Le dispositif A peut être remplacé par le second B, qui diffère du premier en ce que le ballon est placé dans un entonnoir couvert à l'aide d'une plaque en verre et placé sur le flacon inférieur au moyen d'un bouchon, susceptible par conséquent d'être élevé ou abaissé à volonté.

C'est à l'aide de ce procédé que MM. Dragendorff et Marquis (4) ont opéré la séparation de la *delphinoïdine* et de la *delphinine*. La dernière base est restée parfaitement accolée contre les parois du ballon avec sa forme cristalline caractéristique.

Voir plus bas, § 187, le mode de séparation de la *narcotine* et de la *morphine*. S'il s'agit de séparer la morphine d'avec la *codéine* ou la *thébaïne*, on peut se servir d'éther anhydre ou de chloroforme.

Comme exemple de la deuxième méthode, indiquée ci-dessus, et basée sur la

(1) *Nieuw Tijdschrift v. d. Pharm. in Nederl.*, 1869, p. 322; 1870, p. 7; 1875, p. 161.
(2) *Arch. f. Pharm.*, 1878, p. 243.
(3) *Critique du dosage des alcaloïdes des quinquinas. Diss. Dorpat*, 1880.
(4) *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol.*, 1877, t. VII, p. 55.

propriété qu'ont les bases, en solution aqueuse, de se dissoudre plus ou moins facilement dans un véhicule particulier, nous citerons la séparation de la *morphine* d'avec la *codéine*, la *thébaïne* et la *narcotine*. Leurs solutions aqueuses, alcalinisées par l'ammoniaque, sont agitées avec de la benzine qui ne dissout, pour ainsi dire, pas trace de morphine, tandis que les trois autres bases sont parfaitement solubles dans ce véhicule.

En remplaçant la benzine par de l'éther, on parvient très bien à séparer la *delphinine* et la *delphinoïdine* d'avec la *staphysagrine*. Les deux premières étant très solubles, la dernière de l'étant pas.

§ **183**. — Les séparations peuvent se faire encore avec les combinaisons salines des alcaloïdes. On transforme, par exemple, les bases *quinine* et *cinchonidine*, ou *conchinine* et *cinchonine*, en *tartrates* (1) et l'on opère comme nous le verrons plus loin, § 184.

La *conchinine* peut être séparée d'avec la *cinchonine* ou les *alcaloïdes amorphes* des quinquinas au moyen de l'*iodure de potassium*. On parvient à isoler la *strychnine* d'avec la *brucine*, soit par transformation des alcaloïdes en oxalates (2), en solution alcoolique (Wittstein), soit par addition de cyanoferride de potassium qui produit avec la strychnine une combinaison insoluble, relativement à celle que donne la brucine dans les mêmes conditions (Voir § 175). Pour obtenir séparément la *quinine* et la *cinchonidine*, on transforme la première en *bisulfate d'iodoquinine* (3).

La *calabarine* et la *physostigmine* peuvent se séparer à l'aide de l'iodure double de mercure et de potassium, ainsi que nous l'avons dit antérieurement, § 174. On arriverait probablement de la même manière à séparer la *chélidonine* d'avec la *sanguinarine*.

Le *chlorure d'or* s'emploie avec avantage pour séparer la *muscarine* d'avec l'*amanitine*, par la raison que le sel double aurique de la première base est plus soluble que celui de la seconde (4).

C'est pour la même raison que le *chlorure de platine* sert à séparer la *paytine* (5) d'avec d'autres alcaloïdes des quinquinas, le chlorure double de cette base étant très peu soluble dans l'eau. Ce réactif rend par conséquent des services signalés dans l'analyse quantitative des alcaloïdes.

Il faut ne pas oublier cependant que certains de ces précipités doubles d'or et le platine sont facilement décomposables. Celui de la curarine notamment se trouve dans ce cas.

**184**. — Quand il s'agit de l'examen des quinquinas, on peut avoir à faire la séparation et le dosage de plus de deux ou de trois alcaloïdes. Ces écorces précieuses renferment, comme on le sait, un grand nombre de bases; quoi-

(1) *Arch. f. Pharm.*, 1877, t. X, p. 418.
(2) *Viertelj. f. prakt. Pharm.*, 1859, t. VIII, p. 409.
(3) De Vry, *Pharm. Journ. and Trans.*, 1re s., t. XI, p. 448; t. XII, p. 6; 3e s., t. VI, p. 461. — *N. Tijdsch. v. d. Pharm.*, 1881.
(4) Harnack. *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol.*, 1875, p. 82.
(5) *Ber. d. d. Chem. Gesel.*, 1877, p. 2152.

que plusieurs d'entre elles ne présentent qu'un faible intérêt au point de vue des applications thérapeutiques, il importe cependant de savoir doser les plus actives et les plus importantes, telles que la *quinine*, la *cinchonine*, la *conchinine*, la *cinchonidine* et la *base amorphe*. Nous allons, à cet effet, indiquer ci-dessous le procédé de dosage imaginé par Mœns et Hilbig.

I. On commence par dissoudre dans l'acide acétique à froid (1) le précipité total des alcaloïdes dont il a été question § 67. On évapore la solution à siccité au bain-marie, on dissout le résidu dans la plus petite quantité d'eau possible et l'on filtre. On ajoute à la solution environ 0gr,5 de tartrate double d'ammonium et de sodium, en remplacement du sel de seignette dont on faisait usage jusqu'alors et l'on précipite de cette façon la quinine et la cinchonidine. On laisse reposer pendant 24 heures et l'on filtre; on lave à l'eau, on dessèche à 110° et l'on pèse. Pour 1gr,6 environ de poids total des alcaloïdes, on doit recueillir 30cc de liqueur filtrée et à peu près autant d'eau de lavage. Il reste dans le liquide filtré, par chaque centimètre cube 0gr.000746 de quinine et 0gr,000441 de cinchonidine, dont il faut tenir compte dans les calculs. Si l'écorce ne contient pas de cinchonidine, mais seulement de la quinine, la quantité de cette base, restée dans les eaux mères par centimètre cube, est de 0gr,001002. Dans le cas, au contraire, où celle-ci fait défaut et que l'écorce ne contient par conséquent que de la cinchonidine, il faut corriger le poids du résidu par le coefficient 0,000543, qui exprime le poids de cette base restée en dissolution. Malgré ces corrections, on n'arrive pas à un contrôle parfaitement exact parce que les tartrates de quinine et de cinchonidine peuvent exercer l'un sur l'autre une action réciproque. Dans le cas où le précipité n'est formé que de tartrate de quinine, son poids équivaut à 79,41 de quinine anhydre. Si au contraire, il ne contient que du tartrate de cinchonidine, 100 p. de ce précipité correspondent à 76,8 d'alcaloïde.

II. Pour séparer les deux bases on traite le précipité de tartrate dans de l'alcool à 90 p. 100, additionné de 1,6 p. 100 d'acide sulfurique, et, après dissolution, on jette sur le même filtre qui avait servi à recueillir le précipité. Le poids du liquide doit être 20 fois celui du précipité. On ajoute alors la solution suivante : 2 p. de sulfate de quinoïdine, dissout dans 8 p. d'acide sulfurique à 5 p. 100, additionnés de 1 p. 100 d'iode, 2 p. 100 d'iodure de potassium et 100 p. d'eau. Il se forme un dépôt floconneux qu'on chauffe jusqu'à formation d'une masse résinoïde; on lave à l'eau chaude, on dessèche et l'on redissout dans 6 fois son poids d'alcool à 93 p. 100. On recueille à part le précipité qui se forme après refroidissement et l'on évapore le liquide filtré. Le nouveau résidu est redissout dans 5 fois son poids d'alcool; on filtre la solution une seconde fois et le liquide ainsi obtenu sert de réactif.

En versant la solution ainsi préparée dans la solution précédente, on obtient l'hérapathite à l'état insoluble; pour avoir un produit pur et exempt de cinchonidine, il faut avoir soin d'agiter les liqueurs. Si, néanmoins, il devait se produire un précipité jaune orange floconneux, indiquant par conséquent la présence

(1) Hilbig s'est servi également d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique, mais l'acide acétique lui a fourni toujours de meilleurs résultats. Quel que soit d'ailleurs l'acide employé, il faut toujours l'éliminer complètement et le saturer par les alcaloïdes.

de cette dernière base, il faudrait chauffer le liquide jusqu'à disparition du dépôt. On reconnaît que l'opération est terminée, c'est-à-dire qu'on a versé une suffisante quantité de réactif, quand il ne se forme pas de précipité vert mordoré et que la solution prend une teinte jaune. A ce moment on fait bouillir le liquide, on le laisse refroidir de nouveau, on jette le précipité sur le même filtre que précédemment, on lave avec une solution alcoolique saturée de sulfate d'iodoquinine, on dessèche et l'on pèse. Il faut, à ce poids trouvé, ajouter 0,00125 de quinine, par chaque gramme de solution filtrée provenant du précipité d'hérapathite, et retrancher la même quantité de base, par gramme de solution saturée d'hérapathite qui est restée dans le filtre. 100 gr. de bisulfate d'iodoquinine correspondent à 58,22 de quinine anhydre. Ce procédé ne fournit de résultat exact qu'à la condition que le précipité en question présente la couleur verte à reflets brillants. Dans ce cas seulement il est soluble dans l'alcool. L'hérapathite plus riche en iode que le précédent est beaucoup plus soluble dans l'alcool. On ne peut malheureusement obtenir le précipité cristallin qu'au bout de trois à quatre jours; dans ce dernier cas, au lieu d'employer le coefficient de correction évalué à 1/600, il faut faire usage d'un nombre plus fort 1/465 indiqué par Hilbig. Pour obvier à cet inconvénient, il est préférable de séparer tout d'abord la quinine de la majeure partie de la cinchonidine (1) au moyen de l'éther et de n'opérer la précipitation de l'hérapathite qu'après coup.

III. Le poids de la quinine étant obtenu, on évalue par le calcul son poids correspondant en tartrate et l'on retranche le nombre ainsi trouvé du poids total des deux tartrates; la différence fournit celui du tartrate de cinchonidine.

IV. Le liquide filtré et les eaux mères provenant de l'opération précédente, après séparation des tartrates, servent à la précipitation de la *conchinine* au moyen de l'iodure de sodium ($0^{gr},5$ de ce sel pour 1 gr. de mélange d'alcaloïde), on concentre jusqu'à $20^{cc}$ et l'on agite fortement à l'aide d'une baguette de verre. Au bout de vingt-quatre heures on jette sur un filtre taré, on met en digestion dans un verre de Bohème avec de l'alcool à 95 p. 100, puis on jette une seconde fois sur filtre, on traite de nouveau par l'alcool, puis par l'eau ($20^{cc}$), on dessèche à 100° et l'on pèse (2). 100 p. d'iodhydrate de conchinine correspondent à 71,68 p. de base anhydre. Il faut corriger le nombre obtenu par la pesée, en ajoutant 0,002481 par chaque centimètre cube de solution.

V. La liqueur filtrée, après séparation de l'iodhydrate de conchinine, ainsi que les eaux mères, sont additionnées d'acide chlorhydrique jusqu'à production d'une solution limpide. On ajoute 2 à 3 gr. de carbonate de soude et l'on évapore au bain-marie à siccité. On pulvérise le résidu et on l'épuise par 10 à $20^{cc}$ d'éther anhydre jusqu'à ce que les dernières portions soient entièrement incolores. On filtre les liquides éthérés et l'on évapore. Le résidu ainsi obtenu constitue, abstraction faite par le calcul de la petite quantité de quinine restée en dissolution, le poids de la base amorphe.

VI. La partie insoluble dans l'éther, desséchée au bain-marie, puis traitée par

(1) Christenson, *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1881.

(2) Le traitement à l'alcool a pour but de redissoudre l'iodhydrate de cinchonine et la base amorphe qui s'étaient précipités.

l'eau pour en réparer la soude, est jetée sur filtre, lavée, desséchée à 110° et pesée : elle constitue le poids de la cinchonine.

La petite quantité de cette base, restée sur filtre à travers lequel on a passé la première solution éthérée, ou adhérente contre la parois du vase, est reprise par de l'acide chlorhydrique étendu et jointe à la solution alcaline, puis agitée avec du chloroforme. L'évaporation de ce dissolvant fournit ainsi une trace de cinchonine qui doit ne pas être négligée. Mais les résultats ne sont exacts qu'autant qu'on soustraie du poids total celui de le cinchonidine et de le cinchonine restées en dissolution.

Hilbig indique encore un deuxième procédé permettant de faire la séparation de la *cinchonine* d'avec la *conchinine* et la *base amorphe*.

VII. Le liquide filtré ainsi que les eaux de lavages provenant du précipité des tartrates sont évaporés jusqu'à 20$^{cc}$. On ajoute à ce liquide 0$^{gr}$,5 d'iodure de sodium dans 5$^{cc}$ d'eau et 15$^{cc}$ d'alcool à 90 p. 100 par gramme de mélange d'alcaloïdes et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures. L'iodhydrate de conchinine se précipite; on le jette sur un filtre taré, on le lave à l'eau, puis on dessèche et l'on pèse. Il n'est pas nécessaire de faire de correction.

VIII. La liqueur filtrée est traitée comme celle de V, mais la solution est filtrée après traitement préalable à la soude. On agite la solution avec du chloroforme qui, après évaporation, permet d'obtenir la base que l'on réunit au précipité encore humide. On fait macérer le tout dans un verre de Bohême avec de l'alcool à 40 p. 100. On agite à plusieurs reprises aussi longtemps que l'alcool est coloré. On filtre la *cinchonine* et l'on corrige le nombre obtenu en ajoutant 0$^{gr}$,000202 par chaque centimètre cube d'alcool employé.

IX. On évapore les liquides alcooliques jusqu'à siccité, on dessèche le résidu à 110° et l'on pèse. Le poids trouvé, diminué du chiffre corrigé de la quinine, de la cinchonidine et de la conchinine, constitue celui de la *base amorphe*.

Dans le cas où un quinquina contient assez peu de quinine et de cinchonidine pour ne donner qu'un faible dépôt cristallin après addition de sel de Seignette, on peut admettre cependant l'existence des alcaloïdes, dans la proportion des nombres corrigés ci-dessus. On reconnaît la quinine à l'aide de la réaction du chlore et de l'ammoniaque, mais sa présence n'implique pas nécessairement celle de la seconde base. Si le liquide, dans les conditions ci-dessus, ne se colore pas en vert, on peut admettre qu'il renferme de la cinchonidine ; on affecte alors à cette base le chiffre corrigé que nous avons indiqué plus haut.

On opère de même quand on doit précipiter la conchinine.

**§ 185.** — On a essayé d'employer la lumière polarisée pour distinguer les divers alcaloïdes ; cependant ce procédé n'a fourni jusqu'à présent que des résultats peu satisfaisants (1). Tant que l'on opère sur des alcaloïdes purs, les nombres fournis par les indications de l'appareil sont d'une grande précision, mais du moment qu'il s'agit de bases extraites des écorces, il n'en est plus de même, puisque la présence des impuretés peut avoir une influence plus ou moins prononcée sur la déviation.

(1) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1870, p. 135.

On peut néanmoins doser, par ce procédé optique, d'une manière assez exacte, la *quinine* et la *cinchonidine*. A cet effet on précipite les bases à l'état de tartrates; on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique étendu, on ajoute 3$^{cc}$ d'acide normal, par 0$^{gr}$,4 de précipité, et l'on arrive à verser 20$^{cc}$ de ce liquide. La déviation de la quinine pure $(\alpha)$ D est de $-215°,8$; celle de la cinchonidine, de $-131°,3$. On peut avec ces données et le pouvoir rotatoire $(\alpha)_p$ du mélange, déterminer la quantité pour 100 de tartrate de quinine au moyen de la formule

$$215°,8\,x + 131,3\,(100 - x) = 100\,(\alpha)_p,$$

dans laquelle $x$ désigne le poids du tartrate de quinine contenu dans 100 p. de mélange.

**§ 186.** — Nous rappellerons en terminant que les alcaloïdes que l'on trouve plus rarement dans les quinquinas sont : l'*aricine*, la *cusconine*, la *quinamine*, la *paricine* et la *paytine*.

L'*aricine* (1) se combine à l'acide sulfurique et fournit un sulfate qui, au contact du chloroforme, prend la consistance d'une gelée.

La *cusconine* (2) forme également des sels (sulfate et acétate) gélatiniformes.

La *quinamine* (3) contenue dans le cinchona succirubra, reste généralement mélangée à la base amorphe. Pour l'en séparer, on dissout le mélange d'alcaloïdes dans l'acide acétique faible; on ajoute à la liqueur du sulfocyanate de potassium étendu, jusqu'à ce que la solution ne soit plus que faiblement colorée en jaune; on filtre, on sursature par l'ammoniaque, on agite avec de l'éther, on évapore et l'on reprend le résidu par l'alcool pour le soumettre à la cristallisation.

La quinamine est soluble dans 32 p. d'éther et dans l'éther de pétrole bouillant. Le précipité formé par le chlorure d'or s'altère facilement et se colore en rouge.

La *paytine* se caractérise par la coloration rouge pourpre produite par l'addition du chlorure d'or et par la teinte rouge, puis bleue qu'y fait naître le chlorure de chaux. (Voir paricine; § 181, paytine, §§ 183 et 189.) Nous renvoyons pour plus de détails au travail original de M. Hesse (4).

**§ 187.** — Le *dosage des principaux alcaloïdes de l'opium* peut s'effectuer par un grand nombre de procédés. Notre intention n'est pas de les examiner en détail, mais d'indiquer en peu de mots les méthodes de Guibourt et de Schacht. Nous complèterons cette étude par l'exposé critique des modifications les plus importantes relatives à ce sujet et publiées récemment dans les annales de la science.

I. On triture 5 à 10 gr. de poudre d'opium avec de l'eau distillée de manière à obtenir une bouillie mince, on laisse macérer pendant vingt-quatre heures et l'on filtre. On répète l'opération jusqu'à ce que le liquide filtré soit incolore. Le poids du résidu ne doit pas excéder 40 p. 100 de celui de la matière employée. La narcotine sera déterminée comme nous le verrons plus loin VI.

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1876, t. CLXXXI, p. 58.
(2) *Ber. d. Ch. Ges.*, 1876, p. 742.
(3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1880, t. CIC, p. 333.
(4) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1880, t. CCV, p. 211.

II. Les liquides filtrés et les eaux de lavages sont évaporés au bain-marie de manière à obtenir un poids égal au quintuple de celui de l'opium. On les abandonne à la température normale, on filtre au besoin, puis on traite par l'ammoniaque en très léger excès (1). On agite et on laisse reposer jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale. On filtre le précipité contenant la morphine, la narcotine et le méconate de chaux, dont le poids ne doit pas être au-dessous de 14 p. 100 de la matière employée, si l'opium est de bonne qualité.

Voir plus loin, V, la manière de traiter le liquide filtré et les eaux mères.

III. Le précipité ci-dessus est détaché du filtre, finement pulvérisé et mis en digestion avec de l'*éther anhydre* exempt d'alcool pour dissoudre la *narcotine*. On passe à travers le même filtre que celui de l'opération précédente et l'on évapore le liquide filtré dont le résidu est constitué par de la narcotine (partie de l'alcaloïde soluble dans l'eau et qui devra être ajoutée à celle obtenue dans l'opération VI). Au lieu de déterminer son poids directement on peut transformer l'alcaloïde en sulfate et le titrer ensuite au moyen de l'iodure double de mercure et de potassium.

IV. Pour séparer la morphine d'avec le méconate de chaux, on fait bouillir le mélange des deux avec de l'alcool (D = 0,81). On filtre la solution à travers le filtre qui a déjà servi antérieurement et l'on concentre la liqueur. On redissout le résidu dans l'eau, on précipite la base une seconde fois, comme ci-dessus, et l'on pèse directement, ou bien on le dissout dans l'eau acidulée sulfurique et l'on dose la base par liqueur titrée, comme nous l'avons indiqué § 64.

Un opium de bonne qualité ne doit pas renfermer moins de 8 p. 100 de morphine.

V. Les eaux mères de II sont additionnées d'un peu d'ammoniaque, puis agitées avec de l'alcool amylique. Ce dissolvant s'empare de la quantité de morphine qui n'avait pas été précipitée auparavant. En évaporant la solution amyl-alcoolique, l'on obtient un résidu qu'on redissout dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique et on précipite le liquide par de l'ammoniaque. On recueille le précipité sur filtre, on dessèche et l'on pèse. Le poids obtenu doit être ajouté à celui fourni par II. La minime quantité de morphine qui reste dissoute dans cette opération ne doit pas être négligée; on ajoute $0^{gr},001$ de morphine par chaque centimètre cube de liquide qui sert à la précipitation.

VI. Les résidus de l'opération I ne renferment plus de morphine, mais de la narcotine. Pour en extraire cet alcaloïde, on les traite par de l'eau acidulée à l'acide sulfurique faible, on précipite par l'ammoniaque, on filtre, on lave le précipité, puis on le redissout de nouveau dans de l'acide étendu et l'on dose au moyen d'une solution titrée d'iodure de mercure et de potassium.

**§ 188.** — En vue d'effectuer le dosage de l'opium, on se servait autrefois, d'alcool pour épuiser la matière. Après avoir été abandonnée pendant quelque temps, cette méthode semble de nouveau revenir en honneur aujourd'hui. Un de ses partisans, Procter (2) commence par triturer $13^{gr}$ d'opium avec 15,5 d'eau, dans un mortier chauffé jusqu'à production d'un bouillie claire; il ajoute $46^{gr}$

(1) *Jahresb. f. Pharm.*, 1876, p. 175.

(2) *Journ. Pharm. and Trans.*, t. VII, p. 244; t. VIII, p. 211, 1877.

d'alcool méthylique, par petites portions, et finit par déplacer la partie dissoute à l'aide de ce véhicule. Il évapore les solutions à consistance sirupeuse, ajoute 63gr d'eau, filtre et réduit le tout à 6cc seulement. Il ajoute un égal volume d'alcool méthylique et un léger excès d'ammoniaque. Au bout de douze à dix-huit heures, il jette sur filtre, lave le précipité avec un mélange à volumes égaux d'eau et d'esprit de bois, et finalement avec de l'eau pure. La narcotine doit être enlevée à l'aide de la benzine.

L'auteur a modifié son procédé; il emploie maintenant de l'alcool ordinaire au lieu d'alcool méthylique.

D'après Prollius, il faudrait pour avoir de bons résultats, épuiser l'opium par dix fois son poids d'alcool à 34 p. 100, ajouter au liquide, ainsi obtenu, 5gr d'éther et 0gr,2 d'ammoniaque, laisser reposer le mélange pendant douze à vingt-quatre heures, et enlever ensuite le précipité cristallisé qui se forme à la limite de la séparation des deux couches. Le précipité, lavé sur filtre et pesé, constitue la morphine. La narcotine reste en dissolution dans l'éther.

Flückiger (1) épuise 8gr d'opium par 80cc d'eau et filtre les liquides. Il prélève 42gr,5 de la solution, y ajoute 12gr d'alcool (à $D = 0,812$), 10gr d'éther et 1,5 d'ammoniaque et laisse reposer ce mélange, dans un flacon taré pendant un à deux jours. Il jette sur filtre les cristaux de morphine qui se sont formés et les lave d'abord avec un mélange d'éther et d'alcool, à peu près à poids égaux, 5gr de l'un et 6 de l'autre, puis avec 10gr d'éther pur. Il les exprime entre des doubles de papier buvard, les dessèche et les pèse dans le flacon de la première opération.

Comme il reste toujours un peu de morphine dans les solutions, Flückiger corrige le dosage en augmentant le poids trouvé de 0gr,1, tandis que Mylius propose un nombre plus faible, soit 0,088.

En réduisant la morphine par l'acide iodique, il y a mise en liberté d'iode qu'on peut dissoudre dans le sulfure de carbone et doser colorimétriquement d'après une solution préalablement titrée. [V. Stein, *Arch. f. Pharm.*, 2, S., T. CXC VIII, p. 154, 1871; Mylius, *Pharm. Zeituug*, 1881, nos 26, 27; Schneider, *Arch. f. Pharm.* 3e s. T XIX, 1881, p. 87.]

Hesse s'est occupé des alcaloïdes de l'opium au point de vue de leur *action sur la lumière polarisée* (2). Nous renvoyons au mémoire original pour tout ce qui concerne cette question. Nous laissons également de côté tout ce qui se rapporte aux alcaloïdes moins importants de l'opium, puisque ces sujets sont amplement traités dans les ouvrages de chimie.

**§ 189.** — Il nous reste à examiner un certain nombre d'alcaloïdes, moins connus que les précédents et dont les traités classiques ne font pas encore mention. Nous ne pouvons qu'ébaucher ce sujet et indiquer les principales sources où le lecteur trouvera des détails relatifs à leur préparation et à leurs propriétés.

L'*ergotinine* de Tanret (3), traitée en solution aqueuse par 2 volumes d'acide sulfurique, se colore en rouge puis en violet.

(1) *Pharm. Zeitsch.*, 1879, nos 57 et 59. — *Arch. f. Pharm.*, t. XII, p. 310.
(2) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1875, t. CLXXVI, p. 189.
(3) *Rép. de Pharm.*, n. s., 1875, t. III; p. 308; 1877, t. V, p. 226.

La *picrosclérotine*, du même auteur préparée également par Blumenberg (1), devient immédiatement violette, sous l'influence du même réactif.

Le réactif de Frœhde donne avec les deux une coloration violette qui passe au bleu.

L'éther les enlève tous deux à leurs solutions aqueuses.

La picrosclérotine, de nature résineuse et difficilement soluble dans l'eau constitue très probablement un produit de dédoublement du précédent.

La *curarine* étudiée par Preyer(2) et Sachs (3), ne se dissout pas dans l'éther.

Ses principales propriétés ont déjà été signalées au § 171.

Le chloroforme enlève une petite quantité de base au résidu de l'opération de la solution aqueuse. Le résidu de cette solution chloroformique peut servir à effectuer des expériences physiologiques. (V. §§ 64, 68, 182.)

L'*érythrophloéine* de Gallois et Hardy (4) est soluble dans l'eau et dans l'éther acétique. Elle donne naissance au contact de l'acide sulfurique et du bichromate à une coloration violette.

*Lobéline*. (Voir Lewis et Richardson) (5).

La *conessine* ou *wrightine*, étudiée par Haines et Stenhouse (6) est un alcaloïde très difficilement soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

L'*harmaline* et l'*harmine* de Fritsche (7) sont tous deux peu solubles dans l'alcool.

Le premier forme avec les acides des sels colorés en jaune, tandis que les combinaisons salines du second sont incolores.

*Surinamine*. Voir Huttenschmid à Winckler) (8).

L'*aribine* de Rieth (9) est difficilement soluble dans l'éther.

*Athérospermine*. (Voir Zeyer) (10).

La *rhœadine* de Hesse (11) est incolore, mais les acides faibles la dédoublent en un produit rouge intense auquel l'auteur donne le nom de rhœagénine.

*Violine*. (Voir Boullay) (12). *Bébéerine*. (Voir Maclagan) (13). *Belladonine*. (Voir Hübschmann) (14).

*Cocaïne* et *hygrine*. (Voir Niemann, Wœhler et Lossen) (15). La première se transforme sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré en acide benzoïque et ecgonine.

(1) *Contrib. à l'étude des alcal. du seigle ergoté. Diss. Dorpat*, 1878.

(2) *Comptes rendus*, 1865, t. L, p. 1828. — *Recherche de la Curarine dans les liquides et les tissus des animaux. Diss. Dorpat*, 1870.

(3) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1878, t. CXCI, p. 254.

(4) *Union pharmac.*, 1876, t. XVII, p. 202; 1876, t. XIX, p. 359.

(5) *Americ. Journ. f. Pharm.*, 1872, p. 293.

(6) *Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.*, 1865, p. 172.

(7) *Chem. Central.*, 1847, 1848, 1849, 1853, 1854. — *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1841, t. XXXVIII, p. 363.

(8) *Handb. d. org. Chem.*, t. IV, p. 1736.

(9) *Chem. Central.*, 1861, p. 903.

(10) *Viertelj. f. Pharm.*, 1861, t. X, p. 513.

(11) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1866, 1869.

(12) *Repert. f Pharm.*, t. XXXI, p. 37.

(13) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. XLVIII, t. LV.

(14) *Viertelj. f. prakt. Pharm.*, t. VIII, p. 126.

(15) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXXI, p. 372.

La *chlorogénine* et la *porphyrine* de Hesse (1). La première présente une florescence bleue.

La *corydaline* étudiée par Wackenœrder, Müller et Leube, Bœdecker et Wicke (2), se colore en rouge foncé sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

*Cytisine*. (Voir Husemann et Marmé) (3).

*Ditamine* (syn. *échitamine*). Voir Gorup-Besanez (*Ber. d. d. ch.* G., 1880, p. 1841).

La *ditaïne* de Harnack est un alcaloïde à fonction glucosidique analogue à la solanine. L'acide sulfurique concentré le colore en rose chair. Sous l'influence du même réactif, la ditamine prend une teinte pourpre (*Ber. d. d. ch. ch. Gesel*, 1878, p. 2004).

*Geissospermine et péréirine*. Voir Blanc, dos Santos, Goos, Pietro-Peretti et Hesse (*Pharm. centralb.*, 1839, p. 610, 611, 615. — *Journ. de Chim. médicale*, 1845, 3e s., t. I. — *Ber. d. d. ch. Gesell*, 1877, p. 216).

*[L'écorce de Péreiro, traitée par l'eau, fournit un extrait qui, épuisé en solution acide par l'éther de pétrole, ne cède rien à ce véhicule, mais la benzine ainsi que le chloroforme enlèvent à cette solution un principe alcalin. Il a été reconnu depuis lors que dans ces conditions le premier véhicule se chargeait de geissospermine et le second, de péréirine. La geissospermine est enlevée en outre à la solution aqueuse par le chloroforme à la solution aqueuse alcalinisée et par la benzine, le chloroforme et l'alcool amylique.

La péréirine se distingue de la geissospermine en ce qu'elle n'est pas enlevée à la solution acide de l'extrait par la benzine; de plus, en ce que la solution de l'extrait, alcalinisée préalablement, cède la base à l'éther de pétrole.

Elle se dissout aussi dans la benzine et l'alcool amylique et se comporte donc dans ces deux derniers cas, comme la geissospermine.]*

L'*aspidospermine* de Fraude se colore en brun au contact de l'acide sulfurique et du bioxyde de plomb; ce mélange devient rouge cerise plus tard. Si l'alcaloïde n'est pas entièrement pur la coloration devient violette.

L'aspidospermine se dissout dans 6000 p. d'eau à la température de 14°; dans 48 p. d'alcool à 98 p. 100 et dans 106 p. d'éther (*Ber. d. d. Ges.*, 1878, p. 2189).

*Quebrachine, aspidosamine, quebrachamine, hypoquebrachamine*. On avait admis au début que l'écorce de quebracho renfermait un principe spécial, la geissospermine, mais les expériences plus récentes ont démontré qu'il constituait un mélange de plusieurs alcaloïdes.

*[La *quebrachine* extraite du quebracho, soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool à froid, cristallise sous forme de petits prismes incolores. Elle est peu soluble dans l'éther.

Elle fond entre 214°-216° et se décompose en partie.

Sa composition répond à la formule $C^{21}H^{26}N^{2}O^{3}$.

L'acide sulfurique concentré la colore en bleu pâle.

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. XXI, 1862, suppl. IV, p. 40.

(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 274.

(3) *N. Jahresb. f. Pharm.*, 1869, t. XXXI, p. 193.

L'acide sulfurique mélangé d'un peu de bioxyde de plomb produit une coloration bleue très intense.

Elle constitue une base puissante et donne naissance à des sels parfaitement cristallisés.

*Aspidosamine*, $C^{22}H^{28}N^2O^2$, est facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, la benzine. Elle se dépose à l'état amorphe après évaporation de ses dissolvants. Elle est difficilement soluble dans la ligroïne et dans l'éther de pétrole; insoluble dans l'eau, l'ammoniaque et la soude caustique. Elle fond à 100°. Sa solution alcoolique présente une réaction fortement alcaline. Elle forme, avec les acides sulfurique et chlorhydrique des sels parfaitement caractérisés.

*Hypoquebrachamine*, $C^{21}H^{26}N^2O^2$, fusible vers 80°, se combine aux acides pour donner naissance à des sels amorphes, jaunes, très solubles dans l'eau. Elle est amère et se dissout avec facilité dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

La *quebrachamine* se présente sous forme de lamelles incolores, brillantes, fond à 242°; se dissout aisément dans l'alcool, la benzine, le chloroforme et l'éther, mais très peu dans l'eau. Sa solution alcoolique possède une saveur amère très marquée; sa réaction est alcaline.

Indépendamment de ces quatre alcaloïdes, Hesse a retiré de l'écorce du quebracho blanc une substance à fonction alcoolique, $C^{20}H^{34}O$, à laquelle il donne le nom de *quebrachol*.

Le quebracho rouge renferme encore deux autres bases en quantité très faible, il est vrai, nettement caractérisées par leur alcalinité et leur amertume franche. L'une d'elles, mieux étudiée jusqu'à présent que la seconde, est parfaitement soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine et l'acétone, mais insoluble dans l'eau froide. Hesse lui a donné le nom de *loxopterygine*. Sa composition répond à la formule $C^{13}H^{17}NO$.]*

*[La *gelsémine* (1) est un alcaloïde extrait du gelsemium sempervirens, Pas. Cette plante, qui porte encore les désignations ci-après: *Anonymus sempervirens*, Walt., *Bignonia sempervirens*, Linn., *Lisianthus semp.*, Mill., *Gelsemium nitidum*, Mich., avait été rangée par de Candolle parmi les loganiacées, par Decaisne au nombre des apocynées. D'autres l'ont classée enfin parmi les scrophularinées, les bignonianées et les gentianées. On la trouve dans l'Amérique du Nord et surtout dans la Virginie et la Floride.

L'extrait aqueux de sa racine, après traitement par l'éther, fournit de l'acide gelsémique. Le même extrait, après addition d'un double volume d'alcool et de potasse, puis agité avec du chloroforme ou de l'éther, peut servir à préparer un alcaloïde incolore, inodore, possédant une saveur amère encore sensible dans les solutions au millième.

Les premiers travaux entrepris sur ce sujet, d'abord par Fredigke et Wormsley, n'ont pas été confirmés en tous points par Robbins; pour ce dernier, l'acide gelsémique ne serait autre chose que de l'esculine.

Quant à la gelsémine, obtenue d'après le procédé ci-dessus, elle constitue une substance amorphe, à réaction alcaline, soluble dans l'eau et l'alcool et fusible audessus de 100°. Son chlorhydrate correspond à la formule $(C^{11}H^{19}NO^2)^2HCl$ et son chloroplatinate à $(C^{11}H^{19}NO^2)^2HCl + PtCl^4$.

(1) *Jahresb. f. Pharm.*, 1876, p. 152. — *Journ. de ch. et pharm.*, 1882, t. VI, 5e s., p. 212.

L'alcaloïde produit des phénomènes toxiques à faible dose.

Les réactions caractéristiques de la gelsémine sont les suivantes :

L'acide sulfurique la dissout, la solution est rouge ou brune et devient rosée peu à peu. Chauffée au bain-marie, la solution devient plus ou moins pourpre ou chocolat.

Si l'on agite lentement un petit cristal de bichromate de potassium dans la solution sulfurique de gelsémine, on observe des raies d'un rouge pourpre à la suite du cristal.

L'acide azotique colore la gelsémine en brun verdâtre qui se change rapidement en vert foncé. Cette réaction sert à distinguer la gelsémine de la strychnine et des autres alcaloïdes.] *

* [*Hydrastine* (1). Le rhizome de l'hydrastis canadensis contient, indépendamment d'une certaine quantité de corps gras, de cire, d'un acide spécial, de matières sucrées et extractives, de la berbérine et un alcaloïde. La solution de l'extrait aqueux, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un précipité jaune de chlorhydrate de berbérine. Les eaux mères de ce précipité, neutralisées par l'ammoniaque, donnent naissance à un composé incolore, cristallisable sous forme de rhomboïdes, insoluble dans l'eau froide, soluble dans le chloroforme et l'alcool bouillant, mais peu soluble dans l'alcool à froid et l'éther. C'est un alcaloïde soluble dans l'acide chlorhydrique. L'acide nitrique ne l'attaque pas, mais l'acide sulfurique concentré fait naître une coloration pourpre.

En ajoutant un excès d'ammoniaque aux eaux mères de l'opération précédente, on obtient un troisième alcaloïde auquel l'auteur réserve le nom de *xanthopuccine* pour rappeler à la fois sa couleur jaune et la dénomination vulgaire yellow puccoon qu'on donne à cette plante.] * (*Pharm. Journ., a. Trans.*, t. III, p. 546, 1862.)

* [*Lycopodine*, alcaloïde du *Lycopodium complanatum*, c'est le premier composé de cette nature extrait des cryptogames vasculaires. On l'obtient en préparant un extrait alcoolique, qu'on reprend ensuite par l'eau pour le précipiter par l'acétate de plomb. La solution convenablement traitée, soumise à l'action de l'éther, fournit un résidu éthéré qui, au contact de l'acide chlorhydrique, donne naissance à un sel parfaitement cristallisé.

En ajoutant à ce chlorhydrate, en solution concentrée, un fragment de potasse caustique, il se dépose une matière résinoïde incolore qui, peu à peu, prend la forme cristalline du système monoclinique. Cet alcaloïde fond à 114°. Il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'eau et l'alcool amylique.

Sa composition répond à la formule $C^{32}H^{52}N^2O^3$.

Son chlorhydrate, beaucoup plus facile à préparer que la base elle-même, cristallise en gros prismes transparents $C^{32}H^{52}N^2O^3 2HCl + H^2O$, qui perdent de l'eau de cristallisation à la température de 100°.

La saveur de l'alcaloïde et celle de ses composés est franchement amère. (*Journ. de Ch. et de Pharm.*, 1882, I, p. 433.] * *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1881, p. 363.

* [*Rotoïne et scopoléine* constituent deux alcaloïdes extraits de la racine de belladone du Japon (*Scopolia japonica*).

(1) *Jahresb. f. Pharm.*, 1878, p. 144. — *Pharm. Journ. a. Trans.*, 1862, p. 546.

L'un d'eux, la rotoïne, du mot japonais roto, passe en dissolution dans le chloroforme quand on agite sa dissolution acide avec ce liquide. Il est cristallisable, et fournit des sels cristallisés; ses solutions dilatent la pupille.

Le second est beaucoup plus abondant; il passe dans le chloroforme quand on agite ses solutions alcalines avec ce liquide. On ne l'a obtenu qu'à l'état amorphe. On lui a donné le nom de *scopoléine*. Son action physiologique est analogue à celle de l'atropine] *. (*J. de Ch. et Pharm.*, 1881., I, p. 333.)

* [*Spigéline.* On donne ce nom à un alcaloïde volatil qu'on retire des racines du *Spigelia marilandica* en les distillant avec un lait de chaux.

Le produit distillé, reçu dans l'acide chlorhydrique étendu, fournit un liquide qui laisse après évaporation un composé cristallin. Le résidu est soluble dans l'eau. Il donne, avec l'iodure double de mercure et de potassium, un précipité blanc, soluble dans les acides, l'alcool, l'éther, mais insoluble dans un excès de précipitant. Cette réaction distingue la spigéline de la nicotine, de la conine et de la lobéline, qui donnent des précipités jaunes avec ce même réactif] *. (*J. de Ch. et de Pharm.*, 1882., I, p. 432.)

* [*Pelletiérine.* M. Tanret a donné le nom de pelletiérine au principe actif retiré de l'écorce des tiges et racines du grenadier.

La poudre grossière, humectée avec un lait de chaux assez épais, est tassée dans des allonges. On lessive à l'eau et l'on recueille une solution qu'on agite avec du chloroforme. Ce dernier, séparé par un entonnoir à robinet, est additionné d'une quantité convenable d'acide étendu. On obtient ainsi des sels qu'il suffit d'évaporer dans le vide ou sous la cloche à acide sulfurique pour les avoir cristallisés. En traitant ces solutions par du carbonate de potasse et de l'éther, on peut isoler par distillation, dans un courant d'hydrogène, une substance constituée par un alcaloïde volatil.

La pelletiérine présente une consistance oléagineuse. Elle a une odeur aromatique légèrement vireuse. Elle émet des vapeurs à la température ordinaire et bout aux environs de 180°.

Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais surtout dans le chloroforme.

Sa réaction est fortement alcaline. Elle précipite par les réactifs des alcaloïdes, le tannin, les iodures doubles, par le chlorure de palladium et le chlorure d'or, mais non par le chlorure de platine.

Elle forme avec les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique des sels cristallisés.

Elle est dextrogyre. En solution aqueuse, le pouvoir rotatoire $(\alpha)j = +8°$. Celui du sulfate, préparé avec l'alcaloïde distillé, est de + 5°,9.

Avec l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, elle donne une coloration verte aussi intense que l'alcool dans les mêmes conditions.

Sa composition répond à la formule $C^{16}H^{26}NO^{2}$.

Elle constitue une base volatile oxygénée voisine de l'atropine $C^{16}H^{34}NO^{2}$ et de la conhydrine $C^{16}H^{30}NO^{2}$] *. (*Compt. rend.*, 1878; *J. de Ch. et de Pharm.*, 1878, p. 168.)

* [*Taxine.* En reprenant les travaux déjà anciens relatifs au Taxus baccata et en appliquant aux feuilles et semences de l'if le procédé d'extraction de Stas,

Marmé est parvenu à extraire des diverses parties de cette plante une substance blanche cristallisable, insoluble dans l'eau pure, assez soluble dans l'eau acidulée, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone.

Cette substance, à fonction alcaloïdique, la taxine, est précipitable par les iodures doubles métalliques, par l'acide phosphomolybdique, le tannin, les chlorures d'or et de platine. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge, mais les acides azotique, chlorhydrique et phosphorique la dissolvent sans coloration.

Ses sels ne cristallisent pas. Elle fond à 80° et brûle sans résidu. Elle est azotée. Les feuilles en contiennent une plus forte proportion que les semences. Ses effets toxiques peuvent être constatés à la suite d'injections hypodermiques]*. (*Jahrb. f. Pharm.*, 1876, p. 93.)

*Jurubébine.* Voir Grove. (*Americ Journ. of Pharm.*, 1877, p. 506.)

*Ménispermine* et *paraménispermine.* Voir Szteyner. (*Jahrb. f. Pharm.*, 1878, p. 141.)

*Oléandrine.* Voir Leukowsky. (*Jarhb. f. Pharm.*, t. XLVI, p. 397.)

*Oxyacanthine.* Voir Polex. (*Arch. f. Pharm.*, t. VI, 271.)

*Nupharine.* Voir Grüning. (*Loc. cit.*)

*Manacine.* Voir Lenardshon. (*Lot. cit.*)

*Spartéine.* Voir Mills. (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXXV, p. 71.)

§ **190.** — Nous consacrerons les derniers paragraphes de ce chapitre à l'étude de quelques *substances amidées* telles que l'*asparagine*, l'*amanitine*, la *choline*, etc., etc.

*Amanitine.* Ce composé se différencie de la *muscarine* par son sel d'or et son action entièrement négative sur l'organisme animal (1).

Elle est isomère, mais non identique, avec la choline (névrine et sincaline).

Elle se transforme en muscarine sous l'influence de l'acide azotique.

La *choline* se dédouble dans les mêmes circonstances en *bétaïne* (mélange de butylalanine et d'oxynévrine.

La muscarine se différencie d'avec la bétaïne par son alcalinité plus prononcée (2), tandis que la choline et l'amanitine sont alcalines au même degré.

Le chloroplatinate de choline est précipité de sa solution par l'alcool : il renferme 31,75 à 33,27 p. 100 de platine.

Son sel d'or est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante. Les sels doubles de platine et d'or de la bétaïne sont solubles dans l'alcool, plus difficilement solubles dans l'éther.

§ **191.** — L'*asparagine* se dissout dans 40 parties d'eau froide et dans 4 parties d'eau chaude. Elle est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Elle cristallise sous forme de prismes rhombiques incolores. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, étendu bouillant, elle se dédouble en acide aspartique et en ammoniaque, réaction sur laquelle Sachsse a basé son procédé de dosage (3).

(1) *Ber. d. d. ch. Gesel.* t. IV, p. 693.
(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, suppl., t. II, p. 383; t. III, p. 245.
(3) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1873, t. VI, p. 118.

Pour l'effectuer, on fait bouillir dans un appareil distillatoire à reflux, pendant un quart d'heure, 10 grammes de matière avec 200 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool. On ajoute au liquide, encore chaud, 5 centimètres cubes d'une solution alcoolique saturée à froid par du chlorure mercurique et 5 centimètres cubes d'eau, puis on filtre. Le précipité est lavé avec de l'alcool chaud à 50 p. 100, ensuite avec de l'eau froide et l'on évapore le liquide filtré en même temps que les eaux mères. On dissout le résidu dans la plus petite quantité d'eau possible, pas au delà de 50 centimètres cubes; on dirige dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre; on lave le sulfure de mercure à l'eau chaude de manière à recueillir environ 110 à 120 centimètres cubes d'eau de lavage. On fait bouillir ensuite ce liquide pendant une heure avec 10 centimètres cubes d'acides chlorhydrique, de manière à opérer le dédoublement; on ajoute de la potasse caustique pour décomposer le sel ammoniacal et on dose la base volatile par liqueur titrée. 14 parties d'ammoniaque correspondent à 132 parties d'asparagine (voir §§ 97 et 210).

L'asparagine peut être décelée sous le microscope, grâce à son insolubilité dans l'alcool : Il suffit de laisser macérer dans de l'alcool absolu des coupes de plantes fraîches pour apercevoir au bout d'un certain temps — dans le cas où la substance renferme de l'asparagine — des cristaux aiguillés très ténus. Après dessiccation de l'objet examiné, ces cristaux résistent à l'action d'une solution d'asparagine saturée à froid et se réunissent à la température de 100 degrés sous forme d'une gouttelette homogène très soluble dans l'eau. Dans le cas où les cristaux ne se forment pas immédiatement après l'addition de l'alcool, Borodin propose d'abandonner pendant une heure au moins la préparation, munie de son couvre-objet, et d'essayer de découvrir les cristaux après évaporation de l'alcool.

*Glutamine.* — Schulze et Ulrich ont constaté la présence de cette base amidée dans le suc de navets* [et depuis lors on l'a trouvée dans d'autres sucs végétaux].*

Pour l'obtenir, on précipite le liquide, obtenu par expression de la plante, par de l'acétate de plomb; on filtre, et l'on fait bouillir la solution filtrée pendant deux heures avec de l'acide chlorhydrique à 25 centimètres cubes par litre. La glutamine se dédouble en acide glutamique et en ammoniaque. On reprécipite la majeur partie de l'acide en excès par du sous-acétate de plomb; on filtre le chlorure insoluble et l'on ajoute de l'acétate neutre pour précipiter l'excédant d'acide; on filtre le reste du chlorure de plomb et l'on ajoute de l'alcool à la solution filtrée. Il se forme un glutamate de plomb insoluble. Le précipité, mis en suspension dans l'eau, est traité par un courant d'hydrogène sulfuré; on jette sur filtre; on évapore pour chasser l'hydrogène sulfuré; on précipite une faible quantité d'acide chlorhydrique, encore dissout, par de l'oxyde d'argent, dont une partie reste en dissolution et sera précipitée ultérieurement par l'hydrogène sulfuré. Enfin la dernière liqueur filtrée, évaporée, fournit l'acide glutamique cristallisé.

Pour le purifier, on le transforme en sel de cuivre que l'on décompose à son tour par un courant d'hydrogène sulfuré.

Comme contrôle de l'existence de l'acide glutamique dans les liquides, on peut transformer ce dernier en acide oxyglutamique sous l'influence de l'acide nitreux et réduire le nouvel acide en acide pyrotartrique par l'acide iodhydrique.

Les dernières portions des eaux mères dans lesquelles se trouvait l'acide glutamique impur renferment également de l'acide aspartique (1).

Le dosage de la glutamine peut s'effectuer de la même manière que celui de l'asparagine (voir § 241, la détermination quantitative de l'*asparagine*, de la *leucine* et de la *tyrosine*).

§ **192.** — La *leucine* (2) a été décelée dans un certain nombre de plantes par Gorup-Besanez. On la sépare facilement au moyen de la dialyse, des composés albuminoïdes qui l'accompagnent. Le liquide qui passe à travers le dialyseur laisse déposer d'abord de l'asparagine, et la leucine, plus soluble que cette dernière, reste dans les eaux mères et ne se dépose que plus tard.

Elle se présente sous forme cristalline, constituée par des amas aiguillés sphéroédriques. Elle est soluble dans 27,7 parties d'eau froide et plus facilement dans l'eau chaude; peu soluble dans l'alcool froid à 96 p. 100, dont il faut 1040 parties; un peu plus soluble dans l'alcool bouillant à 98 p. 100 (800 parties). Elle dissout l'oxyde de cuivre à l'ébullition et dépose après refroidissement de la liqueur de petites écailles brillantes d'un bleu violet clair. Traitée par l'acide azotique elle se transforme en acide leucique.

La *chénopodine*, qu'on croyait avoir découvert dans la levûre en voie de putréfaction, n'est autre chose que de la leucine (3), ainsi que Dragendorff l'a démontré le premier en 1868 et après lui Gorup-Besanez.

La *tyrosine* (4) se rencontre dans l'embryon d'un certain nombre de plantes en voie de germination. Les liquides obtenus par expression, précipités par l'alcool pour en éliminer les matières albuminoïdes, évaporés jusqu'à consistance sirupeuse, laissent déposer des croûtes cristallines mal définies. On reprend le dépôt par l'alcool ammoniacal bouillant et l'on obtient alors des aiguilles très fines, disposées en faisceaux.

Bouillie avec du nitrate mercurique et une trace d'acide nitreux, la tyrosine se colore en rose et donne plus tard un précipité brun rouge.

Quand on chauffe la tyrosine modérément avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, pendant une demi-heure, qu'on sature le mélange avec du carbonate de baryte, qu'on ajoute — après filtration du sulfate de baryte — un peu de chlorure ferrique, il se développe une très belle teinte violette.

La *ratanhine* se rapproche beaucoup, par ses propriétés, des deux composés que nous venons d'étudier. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther; peu soluble dans l'eau bouillante, mais facilement soluble dans l'eau ammoniacale. On la différencie d'avec la tyrosine en ce que, mise en suspension dans l'eau et traitée par l'acide azotique à chaud, elle se dissout en fournissant un liquide d'abord rose, puis rouge rubis qui passe peu à peu au bleu ou au vert en conservant une fluorescence rouge.

(1) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1878, t. XVII, p. 104.
(2) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1874, p. 146, 569.
(3) Poison de la putréfaction, *N. Jahresb. f. Pharm.*, 1867, p. 123.
(4) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, t. X, p. 199; t. XI, p. 710.

PRINCIPES MUQUEUX ET PECTIQUES.

§ **193**. — La présence des *matières gommeuses*, des *principes muqueux* et des *corps pectiques*, occasionne généralement de grandes difficultés dans l'analyse, en raison des modifications diverses que peuvent affecter ces composés et des conditions si variées de leur solubilité. La plupart d'entre eux jouissent de la propriété de se combiner à la potasse ou à la chaux, et constituent des acides faibles (acide arabique, etc.), dont la solubilité dépend en grande partie de celle des bases auxquelles ils sont liés. D'autres substances telles que l'albumine et les principes tanniques exercent également une influence marquée sur leur degré de solubilité. C'est pour ce motif que l'extrait aqueux à froid des plantes ne renferme pas toujours la totalité de ces substances. L'extrait fait à chaud en contient plus, mais par contre aussi, les principes dissous y sont plus ou moins modifiés.

Il suffit de citer à ce propos l'acide métarabique, par exemple, qui, sous l'influence de l'eau froide ne peut que se gonfler, tandis qu'il se dissout dans l'eau chaude. La lichenine, le principe muqueux des algues et l'amidon, se comportent d'une manière entièrement différente, en présence de l'eau froide ou de l'eau chaude.

§ **194**. — En raison de ces faits, il est préférable de commencer l'épuisement par l'eau à froid et de déterminer dans l'extrait la présence des principes muqueux et de l'albumine; d'évaporer ensuite, comme il a été dit § 71, les eaux mères, jusqu'à consistance sirupeuse et de procéder avec ce liquide à une seconde opération. On n'obtient ainsi qu'une partie des éléments constitutifs, puisque l'autre reste dans la masse; mais on parvient néanmoins à déterminer le surplus à l'aide d'un artifice. En effet, admettons que nous ayons employé 100 centimètres cubes d'eau pour une opération, et que le liquide filtré ne soit représenté que par 65 centimètres cubes; il est clair que $100^{cc} - 65^{cc} = 35^{cc}$ forment la proportion de liquide resté dans la poudre analysée et dans le filtre. Une seconde macération ou le déplacement par une nouvelle quantité d'eau, des 35 centimètres cubes de liquide restant, fourniront, dans le nouveau liquide, le poids des principes muqueux ou de l'albumine, qui sera proportionnel à celui déjà trouvé antérieurement dans les 65 centimètres cubes. S'il y a une différence en plus ou en moins, on en tiendra compte dans le résultat final.

*[Quant les principes muqueux ont été précipités par l'alcool, ils ne se dissolvent plus facilement dans l'eau. Pour leur rendre la solubilité qu'ils avaient avant la précipitation, il suffit d'ajouter une petite quantité d'acide chlorhydrique.]*

§ **195**. — Les principes muqueux, l'arabine, l'acide arabique ou l'acide gummique, ont la propriété de se dissoudre dans l'eau froide et d'être précipités par l'alcool de leurs solutions aqueuses, et en outre, de se transformer en glucose sous l'influence des acides faibles bouillants. Nous ferons remarquer ici que

l'acide arabique, suivant ses origines, peut se transformer en diverses variétés de *glucoses*, cristalisables ou incristallisables et déviant plus ou moins à droite, et même de la dextrine. C'est grâce à ces propriétés qu'on peut déterminer les principes muqueux de telle ou telle provenance.

L'arabine des betteraves fournit, par interversion, des proportions considérables d'*arabinose*, parfaitement cristallisable et déviant à droite (voir § 205), de façon à simuler la mannite (Scheibler) (1). Cette arabinose, au dire de Kiljani, semble être identique avec la galactose.

Certaines sortes de gomme arabique se comportent à la façon de l'acide arabique; d'autres, au contraire, fournissent dans les mêmes conditions des matières sucrées non cristallisables qui dévient à gauche. Béchamp (2) a signalé la présence d'une *gommicose* très voisine de la galactose.

En approfondissant dans la suite les propriétés de ces divers composés on finira par les caractériser individuellement.

Il importera d'étudier l'action de l'acide azotique sur ces corps et de déterminer la proportion plus ou moins considérable d'acide mucique produit. L'examen à la lumière polarisée fournira également des documents nouveaux relatifs à leur différentiation; car de même qu'il existe une arabine déviant à gauche, une autre à droite et une troisième inactive, d'autres matières analogues jouiront probablement de propriétés similaires.

L'acide arabique se transforme en acide métarabique sous l'influence des acides chlorhydrique ou sulfurique étendus. L'alcool additionné de 10 p. 100 d'acide sulfurique produit le même effet.

L'acide métarabique, à son tour, soumis à l'ébullition avec des acides non oxydants, très faibles, donne naissance à des sucres et à de l'acide arabique.

Trituré avec de la chaux ou de la baryte, il fournit un composé calcique ou barytique à acide arabique.

L'acide arabique présente la plus grande analogie avec l'acide métapectique; ses propriétés sont en outre tellement voisines de celles de l'acide pectique qu'on est tenté de conclure à l'identité des deux composés.

Dragendorff et Reichardt (3) pensent d'ailleurs que les composés pectiques ne sont que des modifications des principes muqueux. Leur propriété de se gonfler en présence de l'eau, ainsi que leur insolubilité dans l'alcool et l'éther, constituent, pour le micrographe, des réactifs précieux pour leur recherche dans les tissus. L'eau iodée les colore en jaune.

Nous verrons plus tard l'action de l'iode sur les autres principes constitutifs.

Le violet d'aniline colore les principes muqueux en rouge.

**§ 196.** — L'acide arabique et plusieurs variétés de gomme arabique, en solution à 10 p. 100, ne sont précipités ni par une solution saturée à froid d'acétate de cuivre, ni par de l'acétate de plomb au dixième, ni par le chlorure ferrique (D = 1, 2). Dans le cas où il se forme un trouble ou un dépôt plus ou moins considérable, il ne peut provenir que de composés étrangers (*Masing*) (4).

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1868, t. CIII, p. 458.
(2) *Journ. de pharm. et ch.*, 1878, t. XXVII, p. 51. (Congrès scientifique du Havre.)
(3) *Arch. f. Pharm.*, 1877, t. X, p. 116.
(4) *Arch. f. Pharm.*, 1879, t. XV, p. 216; 1880, t. XVII, p. 34.

Le silicate de potasse au vingtième précipite la gomme arabique, mais un excès de réactif redissout le précipité. Il ne donne qu'une faible couche avec l'acide arabique. De plus, il ne trouble pas les gommes peu solubles dans l'eau, comme celles de diverses variétés de cactus, de cedrela, de rhizophora, de cachou, d'odina, de conocarpus, etc.

Le stannate de potasse à 2 p. 100 agit de même, mais il donne, en outre, avec l'acide arabique, un précipité, soluble comme le précédent, dans un excès de réactif.

Le sulfate neutre d'alumine précipite la gomme, mais le précipité se redissout par l'addition de potasse caustique (D = 1,13).

L'acétate de plomb basique enfin la précipite également; un grand excès peut redissoudre le précipité soit en totalité, soit partiellement.

§ **197**. — La propriété dont jouit l'acétate basique de plomb de précipiter les matières mucilagineuses et gommeuses, permet d'utiliser ce réactif toutes les fois qu'il s'agit de rechercher les principes sucrés, saccharose ou glucose; mais il faut ne pas en ajouter en excès. On arrive alors à séparer complètement la gomme d'avec la dextrine de la même manière qu'avec l'alcool (voir §§ 75 et 76) ordinaire ou l'alcool méthylique (1).

## DEXTRINE, TRITICINE, SINISTRINE, LÉVULINE

§ **198**. — Les divers hydrates de carbone, la dextrine, la triticine, la sinistrine et la lévuline, se transforment en matières sucrées sous l'influence des acides étendus. La dextrine fournit de la glucose, les autres de la lévulose; cette réaction permet donc de différencier la première des trois autres.

Ils se comportent aussi d'une manière variable en présence de l'eau de baryte, ce qui constitue pour eux un nouveau mode de séparation.

Leurs propriétés optiques permettent également de les reconnaître, puisque la lévuline est inactive, tandis que la triticine (2) et la sinistrine (3) agissent chacune d'une manière différente.

De plus, la triticine réduit facilement la liqueur cupro-potassique, tandis que la lévuline n'agit sur elle qu'après une ébullition longtemps prolongée.

Chauffées en vase clos, en solutions aqueuses, ces substances se transforment plus ou moins vite en sucres; c'est la triticine qui se modifie le plus rapidement.

Quant à l'action sur la levûre, c'est la lévuline qui tient le premier rang; elle se dédouble très rapidement en alcool et acide carbonique.

§ **199**. — La lévuline, la triticine et la sinistrine, précipitées de leurs solutions aqueuses par l'alcool, retiennent ce dissolvant avec une affinité telle qu'on est tenté de conclure à la formation de véritables alcoolats, combinaisons qui ré-

(1) *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1866, t. IV, p. 152.
(2) *Beitr. z. Kenntniss der Levul, Triticin, Sinistrin. Diss. Dorpat*, 1880.
(3) *Arch. f. Pharm.*, 1869, t. CLXXXIX, p. 24.

sistent sous la cloche à acide sulfurique pendant plus de trois mois et qui, même dans le vide, ne se décomposent qu'au bout de deux mois et plus. Les précipités desséchés et chauffés à 110° retiennent également l'alcool avec une grande énergie.

Quand on veut doser ces divers hydrates en se basant sur la quantité de liqueur cuivrique réduite, après leur traitement préalable au moyen de l'action des acides étendus, il ne faut pas négliger de tenir compte de leur composition élémentaire. Desséchées à 100° la sinistrine, la dextrine et la lévuline répondent à la formule $C^6H^{10}O^5$; tandis que la triticine, desséchée à 110°, est représentée, comme les saccharoses par $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Il est plus facile d'effectuer le dosage de ces composés au moyen de la liqueur cupro-potassique qu'avec le saccharimètre (voir § 208). En effet, la déviation de 106 à 107°, qui provient de l'interversion de la triticine, de la lévuline et de la sinistrine sous l'influence des acides très dilués, fait quelquefois défaut, même quand, après concentration de la solution et neutralisation de l'acide, puis reprise du résidu par l'eau froide, on a soin de soumettre la liqueur immédiatement à l'observation.

Quand on l'examine à la lumière polarisée, immédiatement après l'interversion et refroidissement, on trouve tout au plus 81° pour la lévuline, 94° pour la triticine et 96° pour la sinistrine. Ce n'est qu'en chauffant le mélange sous pression dans des tubes fermés qu'on arrive à 106°5.

Pour transformer complètement la triticine, la lévuline et la sinistrine, il suffit d'ajouter 5 à 6 gouttes d'une solution chlorhydrique à 33 p. 100 à 1 ou 1gr,3 de matière dissoute dans 35 centimètres cubes d'eau et maintenir le liquide en ébullition pendant un temps plus ou moins long; pour la lévuline, 2 à 2 heures et demie; pour la triticine, 25 à 30 minutes. La triticine peut se transformer même au bout d'un quart d'heure en opérant avec les proportions suivantes : 0gr,25 de matière, 8 gouttes de la solution chlorhydrique ci-dessus et 20 à 30 centimètres cubes d'eau.

En tout cas, pour obtenir des résultats précis, il faut ne faire usage que d'acide très étendu et ne pas prolonger l'ébullition. L'acide chlorhydrique est généralement préférable à l'acide sulfurique.

En n'observant pas ces prescriptions, on peut commettre des erreurs dans des limites très étendues qui amènent des écarts de 20 à 30 p. 100 de glucose.

Pour les dosages de glucose, voir §§ 83 et 84; pour ceux de la dextrine, voir §§ 200 à 202.

## GLUCOSES ET SACCHAROSES.

§ **200.** — *Recherche qualitative de la glucose.* La méthode de Mulder (1) est basée sur la propriété réductrice de la glucose en présence de l'indigo. On colore la liqueur sucrée par quelques gouttes de sulfate d'indigo et l'on ajoute, au mélange en ébullition, du carbonate de soude jusqu'à légère réaction alcaline.

(1) *Chem. Central.*, 1861, p. 176.

L'opération est terminée quand la solution, après avoir été d'un beau violet, devient complètement incolore.

La limite est moins facile à apprécier avec le papier de tournesol (1).

Il faut avoir soin de ne pas agiter les liqueurs, sans quoi l'indigo réduit pourrait se colorer de nouveau à l'air (2).

Pour différencier la *glucose* d'avec le *sucre de canne*, Braun (3) fait bouillir le mélange, alcalinisé par de la soude caustique, avec de l'acide picrique. Il se produit une coloration rouge intense d'acide picramique sous l'influence de l'action réductrice de la glucose.

La lactose et le sucre de fruits agissent de la même façon; mais le sucre de canne et la mannite ne produisent pas de changement.

Parmi les autres procédés indiqués par Gentele (4), Lenssen (5) et Knapp (6), ce dernier, basé sur l'action réductrice du cyanure de mercure, paraît le plus avantageux, cependant il ne donne pas toujours des résultats bien précis.

*[La solution ammoniacale d'azotate d'argent est réduite par la glucose (voir § 33).

Quand on ajoute de l'acide diazobenzol-sulfurique à 1 : 60 et un peu de potasse caustique à une solution renfermant de la glucose, on obtient une coloration jaune orange qui passe plus tard au rouge foncé.]*

O. Schmidt ajoute à la solution sucrée de l'acétate de plomb ammoniacal et chauffe.

Dans le cas où il y a de la glucose, le précipité prend une teinte rose qui n'apparaît pas quand la solution ne renferme que du sucre de canne (7).

§ **201.** — *Glucose et dextrine.* La liqueur cupro-potassique peut servir à titrer la glucose, mais il faut avoir soin d'opérer rapidement pour ne pas voir influencer le résultat par la présence de la dextrine qui, à la longue, pourrait réduire une partie du réactif (8).

Barfœd emploie une solution d'acétate de cuivre contenant 1 partie de sel cristallisé, 1 partie d'eau et 1 partie d'acide acétique. Il fait bouillir le liquide à analyser, y ajoute quelques gouttes de réactif et obtient après quelques instants un précipité d'oxydule de cuivre (9). La dextrine, de même que le sucre de canne, la mannite et la gomme, ne produisent pas de réduction. Ces indications ont été confirmées par Müller (10).

§ **202.** — *Dextrine et sucre de canne.* La présence de la dextrine dans le sucre de canne peut être décelée au moyen de l'alcool. Une solution de sucre de canne

(1) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1861, t. 1, p. 378.
(2) *N. Repert. f. Pharm.*, t. XI, p. 62.
(3) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1865, t. IV, p. 185.
(4) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1861, p. 141.
(5) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. IX, p. 453.
(6) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLIV, p. 252.
(7) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1861, t. CXIX, p. 102.
(8) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1870, t. IX, p. 358; 1873, t. XII, p. 29.
(9) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1872, t. XII, p. 27.
(10) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. XVIII, p. 601.

à 25 p. 100, ne renfermant que 0,5 de dextrine, devient laiteuse après addition de 4 volumes d'alcool à 90-95 p. 100 (1).

La solution d'iode versée dans ce mélange, en vue d'obtenir une coloration violette ne donne pas d'indications précises, puisque la teinte plus ou moins foncée peut être due aux impuretés de la dextrine.

On peut enfin conclure, avec quelque degré de certitude, à la présence de la dextrine dans le sucre de canne en procédant successivement à l'observation saccharimétrique et au titrage par la solution cupro-potassique. On commence par prendre le degré de la déviation à droite, puis on intervertit et l'on titre la solution par la liqueur de Bareswill. S'il y a de la dextrine mélangée à la saccharose, le nombre trouvé sera plus petit que celui qu'aurait fourni le même poids de sucre pur.

Ou bien encore, après avoir fait bouillir avec l'acide étendu, on procède à une seconde expérience polarimétrique, et si le nombre observé est plus faible que celui qu'aurait donné la saccharose pure, la différence provient de la présence de la dextrine dans le mélange (voir § 207).

§ **203**. — *Dosage d'un mélange de saccharose et de glucose*. Mulder avait proposé de chauffer le mélange pendant 1 heure à la température de 60° avec une solution alcaline de cuivre, de jeter sur filtre le précipité, de le laver et de le doser (voir § 83). Le poids obtenu correspondrait à la quantité de glucose du liquide à analyser. Mais Frésénius (2) et Gratama (3) ont démontré que les résultats étaient entachés d'erreurs.

§ **204**. — On arrive à des données plus précises au moyen de la fermentation; à cet effet on évapore le liquide, dans lequel on soupçonne la présence de la glucose, jusqu'à ce que sa concentration soit environ de 5 p. 100. On laisse refroidir, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide tartrique et une petite quantité de levûre de bière, lavée une première fois à l'eau distillée. On place 1 à 2 centimètres cubes de ce liquide dans un eudiomètre à mercure. Dans le cas où le mélange suspect renferme de la glucose, il se produit rapidement de l'acide carbonique. On fait conjointement un essai avec de la levûre pure, sans addition de liquide sucré, pour s'assurer que l'acide carbonique n'a d'autre origine que le sucre.

Si le dégagement gazeux ne s'effectue pas immédiatement, le résultat négatif ne prouve pas l'absence de glucose; il peut être dû à la présence simultanée, dans le liquide à examiner, de composés tels que l'acide salicylique ou le thymol qui empêchent la fermentation (Wernke) (4).

*[La présence de la baryte gêne également la fermentation; si donc on reconnaît la base libre dans la solution, il faut la saturer au préalable par de l'acide sulfurique dilué.]*

(1) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. X, p. 372.
(2) *Analyse quantit.*, 5e édit., p. 833.
(3) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1878, t. XVII, p. 185.
(4) *Action des antiseptiques sur la fermention, Diss. Dorpat*, 1879.

Dans ce cas, il faut renoncer à déterminer la glucose quantitativement par ce procédé. Ce dosage n'est possible qu'autant que la fermentation s'établit rapidement et que la quantité de gaz est abondante. Il s'effectue à l'aide de l'appareil ci-contre, dans lequel le liquide à analyser, préparé comme nous venons de le voir plus haut, doit être placé dans A. Le second matras B renferme de l'acide sulfurique concentré. On tare l'appareil après l'avoir soigneusement essuyé, puis on l'expose à une température de 30° environ. L'acide carbonique produit passe à travers le tube *c* dans l'acide sulfurique et se dégage par *d*. Lorsque l'opération semble terminée, au bout de deux jours on aspire à l'extrémité de ce tube et l'on chasse par un courant d'air l'excès de gaz contenus dans l'appareil; on pèse de nouveau. La différence des deux pesées correspond à l'acide carbonique disparu. 100 parties d'acide carbonique correspondent à 204,55 de glucose.

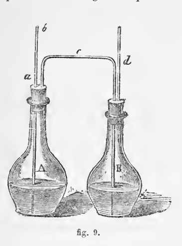


fig. 9.

La détermination de la densité du mélange à examiner, avant et après la fermentation, peut également servir à doser la glucose, en se basant sur ce fait qu'une différence de 0,001 de densité correspond à 0,219 p. 100 de glucose, résultat qui n'est applicable, du reste, qu'autant que la fermentation a été effectuée à une température qui ne dépasse pas 24° (1).

§ 205. — En employant dans le paragraphe précédent le terme général de glucoses, nous avions surtout en vue la dextrose et la lévulose, ainsi que le mélange des deux qui constitue, comme on le sait, le sucre interverti.

Quant aux caractères différentiels des principes sucrés qui rentrent dans ce groupe, nous allons les indiquer succinctement :

La *dextrose* (*sucre de raisin*) se dépose peu à peu de ses solutions aqueuses sous forme de cristaux prismatiques (2) avec 1 atome d'eau de cristallisation.

Sa dissolution récente dans l'eau froide, renfermant sa modification cristallisable, donne pour (α) D une déviation de + 91°,81 ($p = 1$); tandis que celle qui est obtenue à chaud et qui contient la modification amorphe, ne dévie pour (α) D que de + 49°,54 à + 50°,0 ($p = 1$) ou même seulement de 46°,34 (3).

D'après Hoppe-Seyler la déviation spécifique pour (α) D de la modification amorphe serait de 56°,4.

La constante 1773 sert à calculer la quantité de dextrose d'après la déviation observée.

(1) *Med. Centralbl.*, 1872, p. 551.
(2) *Zeitsch. d. Œster. Apot. Ver*, 1878, p. 337.
(3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1875, t. CLXXVI, p. 89.

Tandis que Tollens et Grote indiquent pour la dextrose anhydre le nombre ($\alpha$) D = 53,10 et la constante 1883.

*[Dans son travail sur le pouvoir rotatoire de la glucose, M. Tollens (1) a apporté le plus grand soin dans la purification de cette substance, dans la préparation des solutions et dans la détermination des déviations. La formule qui résume les résultats obtenus est :

$$(\alpha)\,D = 47°,92541 + 0,015534p + 0,0003883p^2,$$

dans laquelle $p$ indique le poids de glucose contenue dans 100 grammes de la solution aqueuse. Pour obtenir le pouvoir rotatoire de la glucose anhydre, il faut multiplier par 1,1 le chiffre calculé d'après cette formule.

Si l'on veut exprimer la variation du pouvoir rotatoire en fractions de la quantité de dissolvant $q$ contenue dans 100 grammes de la dissolution, on remplace dans la formule $p$ par $100 - q$ et l'on trouve :

$$(\alpha)\,D = 53°,36181 - 0,093194q - 0,0003883q^2;$$

la solution la plus concentrée sur laquelle l'auteur ait opéré contenait 90 p. 100 de glucose hydratée.]*

En chauffant les solutions de dextrose plus longtemps que nous venons de le dire on obtient, ainsi que Hesse l'a démontré, des nombres inférieurs aux précédents.

Il existe d'autres glucoses qui possèdent les mêmes propriétés que le sucre de raisin, sauf la valeur de la déviation, résultats déjà indiqués par Biot et confirmés récemment par Hesse.

Parmi ces principes sucrés, nous mentionnerons la *salicinose*, dont la modification cristalline présente une déviation ($\alpha$) D = 100° et la modification amorphe ($\alpha$) D = 50°, puis la *phlorose*, obtenue par le dédoublement de la phlorizine à l'aide de l'acide sulfurique étendu et dont la déviation ($\alpha$) D est égale au 5/6 de celle de la glucose (2).

*[*Lévulose*. On a depuis longtemps observé que divers fruits fournissaient une matière sucrée désignée sous le nom de *sucre incristallisable*. Cette matière est, en réalité, un mélange variable de glucose, de lévulose, de sucre de canne et de quelques autres produits ; mais la distinction de ces divers sucres est due principalement à M. Dubrunfaut, qui a reconnu que le *sucre* de canne *interverti*, l'une des variétés connues du sucre incristallisable, était un mélange à parties égales de glucose ordinaire et d'un sucre incristallisable à pouvoir rotatoire gauche. Depuis, Berthelot a désigné ce dernier corps sous le nom de lévulose et a envisagé le sucre de canne comme un éther mixte, fourni par l'association de deux glucoses distinctes.

On peut préparer la lévulose soit par saccarification de l'inuline (Bouchardat), soit par la décomposition du lévulosate de chaux obtenu, d'après Dubrunfaut, en intervertissant le sucre de canne. Les produits cristallins, dans l'un et l'autre cas, sont cristallisés et identiques. Leurs solutions sont souvent sursaturées,

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1876, p. 234 ; 1877, p. 472.
(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1878, t. CXCII, p. 173.

mais un cristal de chacun de ces sucres fait cesser la sursaturation des solutions de l'autre. Il n'existe donc qu'une seule *lévulose* et cette dénomination doit remplacer celle de sucre incristallisable.

La lévulose présente l'apparence de la mannite; déposée de sa solution alcoolique, elle constitue des aiguilles incolores, fines, soyeuses qui peuvent atteindre jusqu'à 1 centimètre de longueur et qui, d'ordinaire, rayonnent autour d'un point central en formant des groupes sphériques. Leur composition répond à la formule $C^{12}H^{22}O^{12}$. Elle fond à 95° et perd peu à peu des quantités d'eau croissantes.

La lévulose cristallise encore dans des dissolutions aqueuses, mais plus difficilement que dans l'alcool. A cet effet il est nécessaire d'introduire un cristal dans la matière sucrée sirupeuse contenant fort peu d'eau en excès et d'éviter toute évaporation en enfermant le produit. La lévulose cristallise lentement à cause de la viscosité de la solution, mais elle produit de belles aiguilles fines, à éclat soyeux, qui s'accroissent presque indéfiniment en longueur, mais qu'il est à peu près impossible d'isoler de leur eau mère. On obtient une solution cristallisable en évaporant très rapidement dans le vide, vers 50° à 60°, une solution de lévulose pure. (Jungfleisch et Lefranc, *Acad. Sc.*, 1881.)]*

La solution fraîchement préparée donne une déviation $(\alpha) D = -106$. La constante pour le calcul de la quantité de lévulose contenue dans 1 litre de solution est 934,4.

La solution faite à chaud présente, comme la dextrose, une déviation moindre qui n'est que de — 56°.

Elle se dédouble au contact de la levûre de bière, comme la dextrose, mais plus difficilement que celle-ci.

Il existe dans un certain nombre de plantes des principes sucrés à peu près identiques à la lévulose, mais qui en diffèrent néanmoins par leur action sur la lumière polarisée. Le sucre des topinambours se trouve dans ce cas (voir § 199).

*Sucre interverti.* Il présente une déviation $(\alpha) D = -18°$. On l'envisage généralement comme un mélange d'une molécule de lévulose et d'une molécule de dextrose. Contrairement à l'opinion de la majeure partie des chimistes, Maumené (1) pense qu'il renferme en outre un principe sucré inactif (voir § 209) et donne le nom de chylariose au principe lévogyre.

*Arabinose.* Découverte par Scheibler (2). Cette matière sucrée possède un pouvoir rotatoire spécifique de + 121°, pour les solutions préparées à froid, et de + 116°, pour la solution faite à chaud. Elle cristallise plus facilement que la dextrose sous forme de prismes rhombiques, mais s'en différencie par la propriété de n'être pas directement fermentescible.

Elle agit sur la solution cupro-potassique comme la glucose.

Traitée par l'acide azotique, elle donne naissance à l'acide mucique. Kiliani la croit identique à la galactose, mais Claësson contredit cette manière de voir.

* [La divergence des opinions réside peut-être dans la différence de nature des matières premières qui très probablement présentent des compositions diverses. On admet en effet, sans que ce soit démontré, l'identité des arabinoses provenant

(1) *Jour. de Pharm. et de Chimie*, 1875, t. XXII, p. 47.
(2) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1873, t. VI, p. 612.

de végétaux appartenant à des espèces nombreuses. Pourquoi dès lors ces arabines différentes ne produiraient-elles pas des glucoses diverses par leur saccharification? On confond sous le nom d'arabinoses des glucoses variées : l'une de ces glucoses fournit à M. Kiliani de l'acide mucique, tandis qu'une autre n'en fournit pas à M. Claësson. Presque tous ces sucres étant peu solubles dans l'alcool concentré, la méthode de production et de purification est telle que l'on récolte seulement celui qui s'est formé le plus abondamment avec la gomme employée. L'existence de la matière sucrée obtenue par M. Claësson ne prouve pas que certaines gommes, autres que celles qu'il a traitées, n'engendrent pas de galactose par saccharification] *.

*Sucre de caragahen.* Réduit la liqueur de Bareswill, mais est sans action sur la lumière polarisée (1).

*Galactose.* Nous avons à mentionner ici ce composé que Fudakowski (2) considère comme un mélange de lactose et d'un autre glucose. Sous l'influence de l'acide azotique elle ne fournit, contrairement aux autres glucoses, ni acide oxalique, acide mucique.

**§ 206.** — La *sorbine*, l'*inosite* et l'*eucaline* doivent être rangées parmi les glucoses au point de vue de leur composition, mais ces substances en diffèrent sensiblement par leurs réactions chimiques.

*Sorbine.* Elle est incolore, d'une saveur franchement sucrée. Ses cristaux sont transparents et durs, croquent sous la dent comme le sucre candi; ils appartiennent au système orthorombique. Elle se dissout facilement dans l'eau, difficilement dans l'alcool, dévie le plan de polarisation à gauche $(\alpha)j = -46°,9$, $(\alpha)r = -35°,97$. Elle réduit la solution cupro-potassique et ne fermente pas directement.

Il ne faut pas la confondre avec la sorbite, matière sucrée, isomérique avec la mannite et la dulcite, qui se présente sous forme de houppes soyeuses contenant $C^6H^{14}O^6 + 1/2H^2O$, inactive en présence de la lumière polarisée et ne réduisant pas la solution cupro-potassique.

*Inosite* ou *phaséomannite.* Cette matière sucrée se présente sous forme de tables rhombiques, fusibles à 210°, solubles dans 6 parties d'eau à la température de 19°, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther. Elle ne fermente pas, ne réduit pas la solution cupro-potassique et n'a pas d'action sur la lumière polarisée (3).

On l'a trouvée récemment dans le suc du raisin, ainsi que dans les feuilles de vigne.

Le *nucite* retirée des feuilles de noyer présente la plus grande analogie avec elle.

*Eucaline.* Elle constitue une matière sirupeuse qui, jusqu'à présent, n'a pu être obtenue à l'état cristallisé. Elle est sans action sur la solution cupro-potassique, dévie à droite le plan de la lumière polarisée $(\alpha)r = +65°,2)$ et ne fermente pas. Voir Dambose et autres principes sucrés (*B. d. d. ch. G.*) 1873, p. 1314.)

(1) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1876, t. IX, p. 1157.
(2) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1875, t. VIII, p. 599.
(3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1871, t. CLX, p. 333. — *Jahresb. f. Pharm.*, 1877, p. 167.

§ **207.** — *Saccharose* (*sucre de canne*). Il se distingue des glucoses par sa composition, $C^{12}H^{22}O^{11}$, qui est commune d'ailleurs à certains hydrates de carbone, tels que la triticine, la sinistrine et la dextrine.

Ses cristaux appartiennent au système clinorhombique (monoclinoèdrique) et ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Il se dissout facilement dans l'eau froide et en faible quantité (1,25 p. 100) dans l'alcool absolu à chaud. Il est insoluble dans l'alcool à froid et dans l'éther.

Sa solution aqueuse dévie à droite le plan de la lumière polarisée. D'après Hesse, $(\alpha)D = +67°,65$ pour $p = 1$, et $66°,50$ pour $p = 10$ (1). Tollens (2) a trouvé $(\alpha)D = 66°,475$ pour $p = 10$, et Schmitz, 66°,55.

Chauffé à 160°, pendant un certain temps, il se transforme en dextrose et lévulosane $C^6H^{10}O^5$. A une température plus élevée, il fournit du caramel, ainsi que d'autres produits de décomposition.

Il ne réduit pas la solution cupro-potassique à froid. A la longue cependant et par suite d'une ébullition prolongée, il se produit un peu d'oxydule de cuivre. Il ne fermente pas directement; cependant il s'intervertit lentement au contact de la levûre de bière et se transforme alors en glucose (§ 230); nous avons déjà indiqué plus haut que cette interversion s'effectuait sous l'influence des acides faibles (voir §§ 86, 88) et mentionné ses divers caractères différentiels d'avec les glucoses les plus importantes.

*[Si l'on dissout du sucre de canne dans une petite quantité d'eau, et qu'on examine au microscope une goutte de la dissolution, on y trouve toujours un nombre variable de petits êtres microscopiques, appartenant soit aux moisissures, aux torulacées, ou aux levûres proprement dites et même des germes de bactéries et de vibrions. En opérant ainsi M. Gay (3) a extrait d'un sucre de canne deux petites plantes que les cultures, dans des milieux appropriés, ont séparées à l'état de pureté : le *mucor circinelloïdes* et une torulacée douée d'un pouvoir inversif énergique et capable de transformer l'alcool en acide acétique à la façon du *mycoderma aceti*.

La présence de levûres alcooliques, de moisissures et de torulacées dont plusieurs sécrètent du ferment inversif, explique aisément la production du sucre réducteur dans les sucres de canne.] *

*Lactine* (*sucre de lait*). Sa présence dans le règne végétal n'est pas encore parfaitement démontrée. Elle cristallise sous forme de prismes rhombiques avec 1 mol. d'eau de cristallisation. Elle se dissout dans 7 p. d'eau. Ses solutions, préparées à chaud, sont dextrogyres $(\alpha)\ D = +53,63$, tandis qu'à froid (4), elles donnent $(\alpha)\ D = +80°,88$ (Hesse).

Elle ne fermente pas directement, mais s'intervertit entièrement sous l'influence de la levûre. Traitée par les acides étendus, elle se transforme en galactose (§ 205) et fournit une abondante proportion d'acide mucique par oxydation de l'acide azotique.

Elle réduit la solution ammoniacale d'azotate d'argent, ainsi que la liqueur

(1) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1876, t IX , p. 1314.
(2) *Ber. d. ch. Gesel*, 1877, t. X, p. 1403. — *Id.* 1878, p. 1800.
(3) *Compt. rend. Acad. sc.*, t. XCIII, p. 281.
(4) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1878, t. XI, p. 2076.

cupro-potassique, à froid; toutefois son pouvoir réducteur à chaud est plus faible que celui de la dextrose (1). Ce n'est qu'après avoir été transformée en galactose qu'elle agit comme le sucre interverti, de sorte que 10$^{cc}$ de liqueur de Bareswill réduites correspondent à 0,0475 de suc de laitue.

La *maltose* résulte de l'action de la diastase sur l'amidon en même temps que la dextrine. Sa composition est représentée, d'après Schulze, par $C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O$ (2). Elle agit sur la solution cupro-potassique à la manière de la lactose. Son action, toutefois, n'est complète qu'autant qu'elle a été intervertie préalablement par un acide faible à chaud; cette réaction la transforme alors en dextrose.

Son pouvoir rotatoire $= 149°,5$ à $150°,6$ est plus considérable que celui de la dextrose.

Elle est fermentescible, mais il n'est pas démontré qu'elle le soit directement.

Elle ne se transforme pas en acide mucique sous l'influence de l'acide azotique.

*Mélitose.* Cette matière sucrée se présente sous la forme de cristaux aiguillés renfermant 3 molécules d'eau. Elle est soluble dans 9 p. d'eau à froid. Elle dévie à droite le plan de polarisation $(\alpha)D = +102°$. Traitée par les acides étendus à chaud, elle fournit de la glucose et de l'eucaline. La levûre de bière produit la même transformation.

L'acide azotique l'oxyde facilement et donne naissance à l'acide mucique.

*[La graine du *Soja hispida* contient une matière sucrée qui se rapproche de la mélitose.

Elle a été obtenue en traitant les solutions alcooliques de la graine par de l'éther et desséchant le précipité à 100° dans le vide. Le produit obtenu est une masse spongieuse très déliquescente. Elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique, mais, traitée à chaud par les acides minéraux très dilués, elle se transforme, au bout de quelque temps, en glucose réducteur; l'action de l'acide acétique est beaucoup plus lente. Elle a un pouvoir dextrogyre d'environ 115°. Par l'inversion ce pouvoir s'affaiblit notablement, sans changer de signe, et se rapproche de 35°.

Cette matière sucrée fermente très rapidement et intégralement sous l'influence de la levûre de bière; le ferment inversif de la levûre la transforme en glucose. Cette action est donc analogue à celle qui se produit avec le sucre de canne. Elle fournit de l'acide mucique quand on la soumet à l'action de l'acide azotique.

Elle présente donc, d'une part, une certaine analogie avec le sucre de canne, mais elle s'en écarte par quelques-unes de ses propriétés et notamment par la formation d'acide mucique. Elle doit donc trouver sa place à côté de la mélitose.] *

La *mélézitose* cristallise dans le système clinorhombique avec 1 molécule d'eau.

Elle se dissout facilement dans l'eau, mais non dans l'alcool absolu et dans l'éther.

Son pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, est $(\alpha)D = +94°,48$. Elle ne réduit pas la liqueur de Bareswill. Les acides étendus bouillants la transforment en dextrose. L'acide azotique ne donne pas naissance à de l'acide mucique. La levûre de bière ne la dédouble que très lentement.

(1) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1878, t. XI, p. 2076.
(2) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1876, t. IX, p. 281. — *Zeitsch. f. Anal. Chem.*, 1883, p. 114.

*Mycose* (*tréhalose*) matière sucrée, constituée par des cristaux rhombiques contenant 2 molécules d'eau. Elle est assez soluble dans l'alcool bouillant. En solution aqueuse, elle dévie fortement à droite le plan de la lumière polarisée $(\alpha) D = + 220°$. Elle se transforme en dextrose sous l'influence des acides étendus bouillants, mais ne se dédouble que lentement en présence de la levûre de bière. Elle ne réduit pas la solution cupro-potassique et ne donne pas d'acide mucique après traitement par l'acide azotique.

§ **208**. — Le dosage d'une glucose ou d'une saccharose à l'aide de l'observation saccharimétrique peut s'effectuer sans peine, toutes les fois que la matière sucrée ne se trouve pas associée à une autre substance, agissant elle-même sur la lumière polarisée (telle que l'asparagine, etc., etc.), ou qu'il est possible d'éliminer préalablement cette dernière, sous forme de composé insoluble après addition d'acétate de plomb (albumine, acides organiques, matières muqueuses, etc., etc.). Il importe, en outre, de connaître un certain facteur, appelé constante de rotation, propre à tel ou tel hydrate de carbone.

Le calcul repose sur l'emploi de la formule

$$C = A \frac{a}{L},$$

dans laquelle C représente le poids de la substance contenue dans 1 litre de solution, A la constante relative à la substance analysée, $a$ la déviation, L la longueur de la colonne liquide exprimée en millimètres. Dans le cas où la concentration de la solution change, il faut nécessairement tenir compte du poids de la matière contenue dans $100^{cc}$ de la solution et modifier la formule précédente.

Il en est de même pour les sucres qui agissent différemment sur la lumière polarisée suivant la température de leurs solutions.

Admettons qu'une solution de glucose observée dans un tube de 0,10 fournisse une déviation de 3°, on aura, d'après Tollens et Grote :

$$C = 1883,2 \times \frac{3}{100}.$$

La lévulose donnerait, dans les mêmes conditions, pour une déviation de — 3°,

$$C = 943,4 \times \frac{3}{100},$$

et le sucre de canne

$$C = 1505,6 \times \frac{3}{100}.$$

En effectuant ces calculs, on trouve par conséquent les nombres suivants :

| | | |
|---|---|---|
| $56^{gr},496$ | de dextrose dans 1 litre de solution. | |
| $28^{gr},302$ | de lévulose | id. |
| $45^{gr},168$ | de saccharose | id. |

§ **209**. — Dans le cas où la solution renferme deux matières sucrées dont la déviation est connue, on arrive également à des résultats précis, si toutefois les conditions indiquées au paragraphe précédent sont remplies. Il arrive fréquem-

ment qu'on a à déterminer le poids de *dextrose* et de *lévulose* contenues dans un mélange. Pour arriver à la solution du problème, Neubauer (1) conseille, dans ce cas, de doser la matière sucrée à l'aide de la solution cupro-potassique et d'en employer une autre partie pour l'examen au polarimètre. Admettons que la liqueur titrée cuivrique ait fourni 15 p. 100 de sucre : si la solution à analyser avait dû contenir de la lévulose pure, la déviation pour la lumière jaune eût été de $-15°$ ou $15 \times 1,0$, calculée d'après $a = \frac{10}{10,0}$, puisque Neubauer admet que le pouvoir rotatoire de la lévulose est $-100°$ et non $-106°$.

Si, au contraire, l'on avait eu affaire à de la dextrose pure, on eût dû obtenir $+7°,96$ (pour un tube d'une longueur de 100 millimètres).

Cela posé, si l'observation du mélange fournit une déviation de $-5°,202$, c'est-à-dire $-15° - (-5,202) = -9°,798$, la quantité de lévulose sera donnée par la relation

$$2883,3 : 1883,3 :: 9,798 : x$$

formule dans laquelle 2883,3 représente la différence des constantes de la glucose et de la lévulose $1883,3 + (-1000)$ et 1883,3, constante de la dextrose.

Le calcul ci-dessus conduit à

$$x = 0,65317 \times 9,798$$
$$x = 6,4 \text{ lévulose.}$$

Donc $15 - 6,4 = 8,6$ dextrose.

§ **210**. — On obtient d'une manière analogue les proportions relatives de deux autres sucres.

Dans le cas, par exemple, où il s'agit d'analyser un mélange de sucre de canne et de sucre interverti du suc de betteraves, on soumet d'abord la solution au saccharimètre. Puis on procède à l'interversion à l'aide d'un acide faible, on examine de nouveau à la lumière polarisée et l'on compare les deux résultats. La présence du sucre de canne sera révélée par une rotation plus forte vers la droite.

Dans de pareils mélanges de sucre de canne et de sucre interverti, l'indication au polarimètre ne donne de résultats précis, qu'autant que l'on tient compte de la quantité d'acétate de plomb, ajoutée au début pour la clarification (2). Haughton attribue les erreurs possibles à la formation d'une combinaison plombique avec la lévulose qui est dextrogyre. Le dosage, à l'aide de la liqueur de Fehling, doit, au dire de l'auteur, fournir dans ces conditions des résultats inexacts.

Lorsque l'acétate de plomb ne décolore pas entièrement le suc à analyser, on peut employer avec avantage des solutions d'alumine. Il n'est pas prudent de faire usage de charbon animal, puisque ce dernier ne fixe pas seulement les matières colorantes, mais encore une certaine quantité de principes sucrés.

La présence de l'asparagine dans les sucs sucrés peut également fausser les

(1) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1877, p. 827. — *Zeitsch. anal. Chem.*, 1883, p. 583. — Clerget, *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XXVI, p. 175.

(2) Houghton, *Chem. Soc. Tourn.*, t. IX, p. 85. — *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1871, p. 498.

résultats, d'une part, en agissant pour son propre compte sur la lumière polarisée et, d'autre part, en déviant tantôt à droite tantôt à gauche, selon qu'on opère en solution acide ou alcaline. L'asparagine, en outre, chauffée à l'ébullition en présence des acides faibles, de l'acide chlorhydrique, par exemple, se transforme en acide aspartique qui dévie à droite en solution acide et à gauche en solution alcaline. L'asparagine enfin n'est précipitée ni par l'acétate de plomb, ni par la potasse caustique, ni par l'eau de baryte; quoique l'acide aspartique soit précipitable par les sels de plomb, son précipité plombique se redissout néanmoins dans un excès de réactif (1).

§ **211**. — Dupré (2) et Apjohn (3) ont indiqué la manière d'effectuer le dosage d'un mélange de sucre de canne, de sucre de fruits et de sucre de raisin. Mais comme on se sert, dans ce cas, indépendamment du polarimètre, de la liqueur cupro-potassique qui doit fournir les éléments de titrage des sucres de fruits et de raisin, il est plus que probable qu'on n'arrive qu'à des approximations. Nous avons montré d'ailleurs antérieurement, § 85, que le dosage du glucose, par la méthode des liqueurs titrées, en présence de sucre de canne, ne fournissait que des résultats d'une exactitude douteuse.

§ **212**. — Nous ajouterons aux propriétés déjà étudiées de la *mannite* (§ 91) sa solubilité dans l'eau dans la proportion de 6,18 p. à la température de 15° et de 5,25 p. à 20°.

Elle exige 16 p. d'alcool absolu pour se dissoudre à la température de 17°.

Quoique sans action sur la lumière polarisée, ainsi que nous l'avons déjà constaté, elle est cependant dextrogyre quand on l'examine dans une solution concentrée de borax. Elle fond à 166° et perd 1 molécule d'eau à 200 pour donner naissance à de la mannitane.

Elle se transforme en acide mucique et acide saccharique, sous l'influence de l'acide nitrique moyennement concentré, et en nitromannite en présence de l'acide fumant.

Elle ne réduit pas à chaud la solution cupro-potassique, mais les sels d'or et d'argent.

Elle empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre par la potasse caustique.

La *dulcite* et la *mélampyrite*, ses isomères, possèdent à peu près les mêmes

(1) Voir: Ventzke, *Journ. f. pr. Chem.*, t. XXV, p. 65; t. XXVIII, p. 101. — Kleinschmidt, *Dingl. polyt. Journ.*, 1867, p. 306. — Anders, *id.*, t. CLXXXII, p. 331. — Bodenbender, *Zeitsch. f. Chem.*, N. S., 1867, p. 222. — Sostmann, *id.*, p. 480. Ces deux derniers auteurs insistent sur les causes d'erreurs qui peuvent provenir de la présence de la chaux dans le suc à examiner. — Dubrunfaut, *Dingler poly. Journ.*, t. CXXI, p. 305, et Scheibler, *id.*, t. CLXXXI, p. 415, ont indiqué l'effet produit par l'asparagine et l'acide aspartique — Voir en outre les causes d'erreurs dans les déterminations saccharimétriques: *Zeitsch. f. anal. Chem.*, N. S., t. III, p. 617. — *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1869, t. VIII, p. 211. — Stanner, *Dingl. poly. Journ.*, t. CLXXXII, p. 160. — Dubrunfaut, *id.*, t CXXI, p. 299; t CLXXXV, p. 231. — Landolt, *Zeitsch. f. anal. Chem*, 1868, t. VII, p. 1. — Champion et Pellet, *id.*, 1877, t. XVI, p. 120.

(2) *Chem. news.*, 1870, t. XXI, p. 97.

(3) *Chem. news.*, 1870, t. XXI, p. 86. — *Zeitsch. f. Anal Chem.*, 1870, t. IX, p. 499.

propriétés qu'elle. La première se présente sous forme de rhomboèdres, et la seconde appartient au système monoclinoèdrique.

La dulcite est soluble dans 3 p. d'eau froide et n'a pas d'action sur la lumière polarisée. Elle n'est pas fermentescible. Elle fond à 182°.

L'*isodulcite* ou *rhamnodulcite* est également isomère des deux principes sucrés précédents. Elle se présente sous forme de cristaux, fusibles à 93°,5. Elle est soluble dans 2,09 p. d'eau à 18° ainsi que dans l'alcool absolu bouillant. Elle n'est pas fermentescible; elle réduit la liqueur cupro-potassique. Elle dévie à droite le plan de polarisation $(\alpha) j = + 8°,4$.

Le *sucre de l'hespéridine* cristallise dans le système monoclinoèdrique. Il est dextrogyre, difficilement soluble dans l'alcool absolu bouillant, plus soluble dans l'alcool chaud à 70 p. 100; fusible aux environs de 70° à 76°. Il réduit lentement la liqueur cupro-potassique; c'est un isomère de la mannite.

* [Il n'est pas fermentescible.

L'acide azotique ne le transforme pas en acide oxalique; avec un mélange d'acide sulfurique et azotique il paraît donner des produits nitrés.

L'hespéridine est un principe cristallisable que l'on obtient dans le résidu aqueux de la distillation, avec de l'eau, des fleurs du *citrus decumana* pour la préparation de l'essence de néroli.

Elle constitue un glucoside qui se dédouble sous l'influence des acides étendus en un corps insoluble et un sucre.

Pour purifier ce sucre, après avoir fait réagir l'acide sulfurique sur l'hespéridine, on filtre, afin de séparer le composé insoluble, on évapore à sec la liqueur filtrée et l'on reprend le résidu par l'alcool fort et bouillant; si la solution alcoolique n'a pas déposé de cristaux au bout de deux jours, on y ajoute de l'alcool absolu et de l'éther qui en sépare un corps sirupeux brun; enfin la liqueur, évaporée spontanément, abandonne le sucre en cristaux bien formés]. *

La *sorbite* (1) jouit à peu près des mêmes propriétés, sans toutefois réduire la liqueur de Bareswill. Elle est anhydre et fond à 110°.

§ **213**. — La *quercite* et la *pinite* constituent deux autres principes isomères de la mannitane et de la dulcitane.

La quercite appartient au système monoclinoèdrique. Elle est soluble dans 8 à 10 parties d'eau froide et fond à 235°. Elle agit sur la lumière polarisée $(\alpha) j = + 33°,5$.

La pinite ne se présente que sous forme de cristaux mal définis. Elle est soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool faible; elle fond à 150° et dévie à droite le plan de polarisation $(\alpha) j = + 58°,6$.

* [La *bergénite* est une matière sucrée, extraite par Garreau, en 1850, de la saxifrage de Sibérie, *Bergenia Siberica*; son étude a été reprise il y a trois ans par M. Morelle (2).

Pour préparer la substance, l'auteur épuise les souches fraîches de saxifrage par l'eau à 80°. Les liqueurs débarrassées du tannin par l'acétate neutre de plomb

(1) Boussingault, *Journ. de pharm. et chim.*, 1872, t. XVI, p. 36.

(2) Thèse de Nancy, 1881

et de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, réduites à un petit volume, ne tardent pas à donner des cristaux dont la forme est celle d'un prisme droit.

Elle est peu soluble dans l'eau froide. Elle agit sur la lumière polarisée. Son pouvoir rotatoire moléculaire = — 51°,36.

L'alcool bouillant la dissout aisément.

Elle éprouve à 130° une véritable fusion aqueuse et, si l'on élève la température, elle perd de l'eau et revient à l'état solide, qu'elle conserve ensuite jusqu'à 230°, température à laquelle elle se décompose.

Chauffée sous pression avec de l'acide acétique ou de l'acide valérique, elle donne naissance à des composés qui constituent des éthers. Elle joue le rôle d'un alcool polyatomique et se place à côté de la pinite et de la quercite.

La formule est représentée par $C^8H^6O^6$] *.

L'*abiétite* diffère des deux derniers composés par une molécule d'eau en moins.

Rochleder (1) s'est occupé principalement de l'étude de ce corps.

* [La *cathartomannite*, est le principe sucré extrait des feuilles de séné. Le produit obtenu par Kubly est dextrogyre. Celui de Keussler est inactif. Mais la composition établie par les deux chimistes est la même. Elle est représentée par la formule $C^{12}H^{26}O^{11} = 2.C^6H^{14}O^6 - H^2O$] *.

## ACIDES.

§ **214**. — Les principales propriétés de l'*acide malique*, ont été signalées plus haut § 81. Indépendamment de ces réactions, Barfoed (2) mentionne en outre la transformation de ce composé en acides maléique et fumarique, à la température de 160°-170°, et la production d'un corps volatil et cristallisable. Il indique, de plus les propriétés de son sel de chaux : la malate calcique devient insoluble après addition de 1 à 2 volumes d'alcool; aussitôt après sa précipitation la combinaison prend un aspect pâteux quand on la chauffe et devient cristalline après refroidissement.

Le malate magnésique se comporte d'une façon analogue. Obtenu, soit par double décomposition au moyen du chlorure de magnésium et du malate de potasse, soit directement par saturation de l'acide à l'aide de la magnésie ou de son carbonate, le sel en question, précipité par l'alcool, prend une consistance gommeuse quand on le chauffe; il redevient grenu à froid.

Le citrate de magnésie présente à peu près la même propriété.

*L'acide malique peut être séparé des acides oxalique et tartrique* (§§ 217, 219), d'après Barfoed, de la manière suivante : on ajoute au mélange du chlorure de calcium afin de précipiter les deux derniers, on traite ensuite la liqueur filtrée par de l'alcool qui donne naissance à un précipité de malate calcique. Il importe de ne pas filtrer trop lentement sans quoi le tartrate de chaux pourrait se déposer en petite quantité, il est vrai, en même temps que l'oxalate (voir § 218).

La *séparation de l'acide malique d'avec l'acide citrique* (§ 215) peut s'effectuer d'une manière analogue; il suffit de se rappeler que le citrate de chaux

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. CV, p. 63.
(2) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1868, t. VII, p. 403; 1883, p. 112.

n'exige qu'une petite quantité d'alcool pour se précipiter et qu'il se dépose par conséquent avant le malate.

Quand on a affaire à un *mélange d'acides malique*, *oxalique*, *tartrique* et *citrique*, on transforme en sels ammoniacaux et l'on ajoute 7 à 8 volumes d'alcool à 98°. On laisse reposer pendant 12 à 24 heures, puis on filtre. On obtient de cette façon à l'état insoluble les oxalate, tartrate et citrate d'ammonium, tandis que la liqueur filtrée contient le malate que l'on précipite au moyen de l'acétate de plomb.

S'agit-il d'un *mélange d'acide succinique* (§ 220) *et d'acide malique*, on neutralise par de la potasse ou de la soude et l'on précipite les sels alcalins par de l'acétate de plomb. On redissout le tout au moyen d'acétate d'ammoniaque et l'on ajoute à la solution 2 volumes d'alcool pour rendre de nouveau le malate de plomb insoluble.

Un autre procédé consiste à traiter la solution concentrée des malate et succinate de potasse ou de soude par 6 volumes d'alcool : le premier se précipite, tandis que le succinate reste en solution.

Quant à la *séparation des acides malique*, *gallotannique* (§§ 49, 165), *gallique* (§ 151), *benzoïque* (§ 26), *acétique et formique* (§ 139), nous renvoyons au mémoire original.

Enfin lorqu'il s'agit de *séparer l'acide malique d'avec les acides sulfurique et phosphorique*, on neutralise la solution; on y ajoute du chlorure de baryum; on filtre et l'on précipite le malate de baryum de la liqueur filtrée au moyen de l'alcool.

§ **215.** — Le dosage de l'acide citrique peut s'effectuer au moyen de son sel de baryum, insoluble dans l'alcool (Creuse). On traite à cet effet l'acide citrique, préalablement saturé par de la potasse, au moyen d'acétate de baryum, et l'on ajoute à la solution 2 volumes d'alcool à 96 p. 100 (1).

Le précipité jeté sur filtre doit être converti en sulfate de baryte dont le poids sert à calculer celui du citrate, représenté par $Ba^3C^{12}H^{10}O^4$.

Kœmmerer (2) avait déjà indiqué l'emploi d'acétate de baryum pour le dosage de l'acide citrique; mais il est bon de faire remarquer à ce propos que le précipité, très volumineux au début, devient lentement cristallin (prismes clinorhombiques) quand on le maintient au bain-marie pendant quelque temps. Le dosage n'est pas influencé par la présence d'autres acides végétaux.

[Si la solution est très étendue, il importe de la concentrer jusqu'à un petit volume, sans cela il se produit des cristaux aiguillés (v. §§ 218, 210, 220].

§ **216.** — Il résulte des expériences de Sarandinaki que l'éther triéthylcitrique, chauffé en vase clos à 110 degrés, se transforme en un produit pulvérulent de couleur bleue (3), et que le citrate d'ammoniaque en solution aqueuse, chauffé pendant six heures, fournit le même produit de décomposition. En brisant le tube et évaporant la solution à l'air et à la lumière, le corps bleu se dépose.

Les acides tartrique, malique et oxalique n'empêchent pas la réaction qui s'effectue d'ailleurs quand on n'opère que sur $0^{gr},1$ d'acide citrique (4).

(1) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1871, p. 446.
(2) *Ann. d. Chem u. Pharm.*, t. CXLVIII, p. 294. — *Zeitsch. f. Ann. Chem.*, 1869, p. 298.
(3) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1872, p. 1100; *id.*, 1875, 736.
(4) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1878, p. 73.

L'acide aconitique se comporte de même que l'acide citrique.

Pour rechercher ce dernier dans des sucs végétaux, on peut, en se basant sur cette réaction, transformer d'abord l'acide citrique en sel de plomb, puis en sel de baryum et décomposer ensuite celui-ci par de l'ammoniaque pour tenter l'essai sus-indiqué.

L'acide citrique en solution aqueuse n'a pas d'action sur la lumière polarisée. Autrefois on admettait son insolubilité dans l'éther, cependant Rœnnefarth a démontré que ce véhicule dissolvait 10 p. 100 d'acide cristallisé et 13 p. 100 d'acide anhydre et de plus, qu'il en enlevait 3,6 p. 100 à ses solutions aqueuses.

§ **217.** — Pour doser l'*acide tartrique en solution* (§ 82), MM. Berthelot et Fleurieu (1) le transforment en tartrate acide de potasse et précipitent le sel par l'addition d'un mélange de 5 volumes d'alcool et d'éther. Iokisch et Bolley (2) ont démontré qu'il pouvait se produire un précipité de tartrate de chaux dans le cas où la solution renfermerait un sel de calcium.

M. Pasteur (3) dose d'une manière spéciale l'acide contenu dans le moût de raisin.

On peut encore, comme le fait Martenson (4), saturer exactement l'acide tartrique par du carbonate de potasse, ajouter au sel dissout dans 100 parties d'eau un mélange de chlorure de calcium et d'eau de chaux et agiter les mélanges sans toucher les parois de la capsule. Il se forme, au bout de quelques heures, un précipité cristallin que l'on jette sur un filtre taré. On le lave à l'alcool à 80-85 p. 100, on le dessèche à 100 degrés et on le pèse. La composition répond à la formule $C^4H^4CaO^6 + 4H^2O$.

§ **218.** — Le *dosage simultané des acides tartrique et citrique* peut se faire, d'après Fleischer, en séparant d'abord l'acide tartrique, sous forme de sel acide, par l'addition de 2 volumes d'alcool à 95 p. 100. On filtre ensuite le précipité, on le redissout et on le dose volumétriquement au moyen d'une solution normale de potasse.

Quant à l'acide citrique, on prend le liquide de la première filtration, on le précipite par de l'acétate de plomb. On lave le dépôt avec volumes égaux d'eau et d'alcool et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On évapore la solution et on la titre également au moyen d'une solution alcaline.

Cette méthode peut être employée avec avantage toutes les fois que l'on a affaire à des acides libres (5). Si le dosage des deux acides doit s'effectuer *en présence des acides oxalique et sulfurique*, on ajoute au mélange de l'acétate

(1) *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 394.

(2) *Dingl. pol. Journ.*, 1867, p. 47. — *Zeitsch. f. Anal. Chem.*, 1869, p. 409.

(3) *Zeitsch. f. Anal. Chem.*, 1869, p. 86.

(4) *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1868, p. 23.

(5) *Dingl. pol. Journ.*, 1862, p. 132. — Quand, après avoir séparé l'acide tartrique à l'état de crème de tartre, il s'agit de reconnaître la présence de l'acide citrique, on peut opérer de la manière suivante : on ajoute à la liqueur filtrée du chlorure de calcium, on concentre fortement et l'on sursature avec de l'eau de chaux. Le citrate de chaux se précipite ; on le jette sur filtre à chaud, on le lave à l'eau bouillante, on le dessèche et on le pèse. (258 parties du précipité correspondent à 192 parties d'acide citrique.)

de plomb (celui-ci précipite également les chlorures qui pourraient se trouver dans la solution) et on lave le précipité avec de l'alcool étendu. On reprend le précipité par de l'ammoniaque exempte de carbonate, qui dissout les tartrate, citrate et partiellement le chlorure de plomb. On ajoute du sulfure ammonique et de l'acide acétique. On sépare le sulfure de plomb, on chasse l'hydrogène sulfuré et l'on traite la solution acide par de l'acétate de potasse qui précipite l'acide tartrique. Quant à l'acide citrique resté en dissolution, conjointement avec l'acide chlorhydrique qui pouvait se trouver dans la liqueur, on le transforme de nouveau à chaud en sel de plomb, on filtre et on lave à l'alcool étendu; ou bien on le transforme en sel de chaux insoluble, en présence de l'alcool, on redissout le sel dans l'acide acétique et l'on précipite l'acide mis en liberté par de l'acétate de plomb. Si le mélange contient à la fois de la *chaux et de l'acide phosphorique* en solution chlorhydrique, on traite par l'acétate d'ammoniaque qui laisse à l'état insoluble les phosphate et oxalate de calcium, voire même le phosphate de fer s'il existait dans la liqueur, et on lave au chlorhydrate d'ammoniaque pour empêcher la précipitation du tartrate de chaux. On précipite par de l'acétate de plomb. Le phosphate de plomb qui peut se produire reste insoluble dans l'ammoniaque. Après avoir traité le précipité plombique par de l'ammoniaque, on le met en digestion avec du sulfure ammonique, on enlève le sulfure de plomb par filtre et l'on obtient les acides phosphorique, sulfurique et oxalique qu'on sépare d'après les méthodes connues.

Si le mélange précédent renfermait de l'*acide oxalique*, on trouverait du malate de chaux associé au citrate dont la séparation se ferait au moyen de l'eau de chaux, puisque le premier seul s'y dissout.

Enfin s'il y avait de l'*acide paratartrique*, il serait précipité en même temps que l'acide tartrique. La séparation des deux se fait de la manière suivante : on les dissout dans l'acide chlorhydrique, on sursature avec de l'ammoniaque et l'on ajoute du chlorure de calcium; dans ces conditions le paratartrate de chaux seul se précipite (1).

L'acide paratartrique n'agit pas sur la lumière polarisée, tandis que l'acide tartrique dévie à droite. Dissous dans 5 p. d'eau, sa déviation est $(\alpha)D = +14°,18$; dans 15 p., elle est $(\alpha)D = +12°,80$. En faisant recristalliser à plusieurs reprises son sel de Seignette, on obtient des cristaux qui ont la plus grande ressemblance avec ceux du tartrate de potasse et de soude ordinaire; l'acide racémique libre jouit de la propriété d'être lévogyre.

L'acide paratartrique, de même que l'acide tartrique, sont solubles tous deux dans l'alcool et dans l'eau (voir §§ 219, 220).

§ **219.**— L'*acide oxalique* se décompose à une température élevée, sans résidu de charbon, en donnant naissance à de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau (voir §§ 81, 214, 216, 218). En présence de l'acide sulfurique concentré, à chaud, la réaction est la même.

Indépendamment de l'insolubilité de ses sels de plomb et de calcium, cet acide peut encore être caractérisé par le précipité cristallin jaune clair qu'on obtient

(1) *Arch. f. Pharm.*, 3e s., 1874, p. 97.

par l'addition d'un sel ferreux dans ses solutions neutres — sans présence d'acides minéraux. — Cet oxalate ferreux ne se dissout que dans 4,000 p. d'eau froide (Barfoed) (1), mais assez facilement dans les oxalate, citrate et tartrate de potasse ou de soude. Il faut par conséquent employer le sulfate ferreux — quand on veut se servir de ce réactif pour opérer une séparation — en quantité telle, que la totalité du fer entre en combinaison avec les acides organiques.

Si l'on a affaire à un mélange d'acide oxalique et d'acide tartrique, le sulfate ferreux précipite les deux; mais le tartrate ferreux peut se différencier de l'oxalate à l'aide du microscope, puisque ses cristaux sont d'un blanc sale. De plus, en ajoutant au mélange de l'acide chlorhydrique très étendu, on dissout le tartrate sans attaquer l'oxalate.

Quand l'acide oxalique est mélangé avec de l'acide citrique, la précipitation à l'aide du sulfate ferreux n'est pas très avantageuse, en ce sens que le dépôt d'oxalate se forme lentement et que ses cristaux sont mal définis. Aussitôt que le précipité est entièrement formé, on le redissout dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique et l'on neutralise la liqueur exactement avec de l'ammoniaque.

Si l'on veut isoler l'acide oxalique de l'oxalate de chaux (§ 110), on peut opérer de deux manières, ou bien : 1° dissoudre le sel dans une minime partie d'acide chlorhydrique étendu, faire bouillir, ajouter de l'acide sulfurique étendu — en évitant un excès — mais en quantité suffisante pour précipiter toute la chaux, puis traiter par de l'alcool qui tiendra l'acide oxalique en dissolution.

2° Dissoudre l'oxalate de chaux dans de l'acide nitrique très étendu, précipiter la solution par de l'azotate de plomb, filtrer, laver et décomposer l'oxalate de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide oxalique se dissout dans 10 parties d'eau froide et dans 2 parties d'alcool (voir §§ 81, 218, 220).

§ 220. — *L'acide succinique*, de même que l'acide oxalique, ne laisse pas de résidu noir quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré ou qu'on le porte à une température élevée dans un tube à essai ou sur la lame de platine. Il se volatilise sans décomposition.

Il se différencie de l'acide oxalique par sa solubilité moindre dans l'eau froide (il en faut au moins 15 parties, à la température de 20°, pour dissoudre 1 partie d'acide) et son peu de solubilité dans l'alcool et l'éther.

Les analyses anciennes révèlent fréquemment la présence de l'acide succinique dans les végétaux ; il serait intéressant d'examiner s'il en est réellement ainsi, ou bien si l'acide en question ne serait pas le résultat d'un produit de décomposition.

On peut le caractériser à l'aide de son sel de baryum, parfaitement cristallisable, soluble dans 250 parties d'eau, presque insoluble dans l'alcool. Il s'obtient par double décomposition au moyen d'un succinate alcalin et de chlorure de baryum. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, mais difficilement soluble dans l'acide acétique à la température ordinaire.

(1) *Traité d'analyse qualitative*, Copenhague, 1880.

Le succinate de chaux se produit également par double décomposition, mais en solution concentrée seulement. Le précipité cristallin est soluble dans 50 parties d'eau et difficilement soluble dans l'alcool.

Il se dissout dans de l'acide acétique à chaud, ainsi que dans une solution bouillante de chlorure ammonique (caractères différentiels de l'oxalate).

Le succinate de plomb présente une apparence cristalline, mais il ne se dépose que lentement de ses solutions.

Le précipité plombique, obtenu à l'aide de sous-acétate, est amorphe.

Le chlorure ferrique donne dans les solutions neutres des succinates alcalins un précipité amorphe brun rouge, tandis qu'il ne fait naître aucun dépôt dans les solutions d'oxalates.

La séparation des acides *oxalique* et *succinique* peut s'effectuer au moyen de l'alcool qui dissout facilement le succinate ammonique sans atteindre l'oxalate.

Celle des acides *tartrique* et *succinique* peut se faire de deux manières :

1° Acidifier la liqueur par de l'acide chlorhydrique et y verser du chlorure de potassium en présence d'alcool : il se forme un précipité de crème de tartre, tandis que l'acide succinique reste dissout;

2° Ajouter au mélange du chlorure ammonique et du chlorure de calcium, et chauffer : le tartrate de chaux seul se précipite.

Les acides *citrique* et *succinique* peuvent se séparer d'une manière analogue; il faut avoir soin toutefois de faire bouillir pendant longtemps, afin d'obtenir la précipitation du citrate de chaux.

En remplaçant le chlorure de calcium par du chlorure de baryum, on obtient un précipité de citrate de baryum, qui peut être utilisé pour effectuer une séparation des deux acides. Le succinate, beaucoup plus soluble que lui, reste dans les eaux mères et peut être précipité ultérieurement par l'alcool.

Pour la séparation des acides *malique* et *succinique*, voir § 215.

§ **221.** — L'acide *fumarique* fait partie du groupe des acides végétaux susceptibles de se volatiliser; il est précipitable par l'acétate de plomb et fournit un précipité d'apparence cristalline (§§ 81, 214).

Il se différencie des acides succinique et malique par son peu de solubilité dans l'eau froide dont il faut 260 parties pour en dissoudre une à la température de 17° (Lassaigne). Il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude et se dissout assez facilement dans l'alcool et l'éther.

Son sel d'argent est presque insoluble. Le sel de manganèse est très peu soluble dans l'eau, mais aisément dans l'alcool.

Le fumarate acide de potasse est difficilement soluble dans l'eau froide; il se dissout à peine dans l'alcool à 80°. Le sel d'ammonium se comporte de même. Il n'est pas précipité par l'eau de chaux.

Il est sans action sur la lumière polarisée.

L'acide *maléique*, son isomère, est également inactif. Il est facilement soluble dans l'eau, mais non volatilisable sans décomposition. Son sel de plomb est cristallisé.

Nous mentionnerons encore l'acide *quinique*, quoiqu'il ne soit pas précipitable par l'acétate neutre de plomb, mais par le sous-acétate additionné d'ammo-

niaque. L'eau de chaux ajoutée, à l'acide jusqu'à saturation complète, ne produit pas immédiatement de précipité.

Pour le déceler dans un mélange d'acides végétaux, on ajoute d'abord de l'acétate de plomb, en vue de précipiter un grand nombre d'entre eux, on filtre, on traite la solution par de l'hydrogène sulfuré, on sépare le sulfure, on filtre de nouveau et l'on fait bouillir la liqueur en y ajoutant de l'eau de chaux. Par suite de la concentration et d'un repos prolongé, il se forme un précipité cristallin de quinate de chaux dont on active la formation en ajoutant de l'alcool.

Pour caractériser l'acide, on chauffe le sel ainsi obtenu avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse : il se produit alors une sublimation de quinone sous forme d'aiguilles jaunes, dont l'odeur caractéristique, analogue à celle de l'iode, ne laisse plus de doute sur la nature du composé (voir § 167).

L'acide quinique est facilement soluble dans l'eau ; son sel d'argent y est également soluble.

§ **222**. — Quoique l'acide *lactique* ne soit pas un principe constitutif des végétaux, nous en dirons néanmoins quelques mots, parce qu'il n'est pas impossible qu'il puisse se former à la longue, dans les extraits de plantes, aux dépens des hydrates de carbone; sa présence d'ailleurs a été signalée maintes fois dans des analyses déjà anciennes. Pour le déceler on se base sur sa solubilité dans l'éther. L'extrait aqueux qui le contient est épuisé par l'éther; les solutions éthérées sont évaporées et abandonnent une masse sirupeuse facilement soluble dans l'eau et l'alcool. Ses sels de plomb et de calcium sont très solubles dans l'eau (ce dernier n'exige que 10 parties d'eau froide); par conséquent, dans le cas d'un mélange de divers acides, on peut séparer les lactates solubles de plomb ou de calcium d'avec d'autres sels insolubles des mêmes bases. Le lactate de calcium, en outre, est soluble dans l'alcool à 85° bouillant et se dépose après refroidissement à l'état de poudre cristalline. Il en est de même des solutions aqueuses concentrées et bouillantes.

Les lactates de magnésie et de zinc, obtenus par double décomposition en présence d'alcool, sont également cristallisés.

Le premier est soluble dans 30 parties d'eau froide, le second dans 60 parties; mais ils sont plus solubles l'un et l'autre dans l'eau bouillante.

Si l'on croit avoir affaire à de l'acide lactique, on concentre la solution aqueuse et on la met en digestion, à chaud, avec de l'oxyde de zinc, on laisse refroidir et l'on examine au microscope le dépôt qui se produit. On constate alors des masses cristallines sphériques, terminées par de fines aiguilles, associées à des prismes droits possédant une disposition cunéiforme.

Le sarcolactate ou paralactate de zinc n'exige que 6 parties d'eau pour se dissoudre.

Si l'on substitue l'oxyde d'argent à l'oxyde de zinc, on obtient également un sel parfaitement soluble qui se dépose, après refroidissement, sous forme de cristaux aiguillés.

Le lactate de calcium desséché contient 18,2 p. 100 de chaux et 29,2 p. 100 d'eau.

Le lactate de zinc renferme 27,3 p. 100 d'oxyde de zinc et 18,2 d'eau.

§ **223**. — L'acide *glycolique*, homologue de l'acide lactique, dont il partage la plupart des propriétés, se trouve, entre autres, dans le suc des raisins non mûrs. On le retire de ses solutions éthérées sous forme de masses cristallines. Il fond à 78-79° et est entraîné par la vapeur d'eau sans décomposition.

Son sel de baryum est soluble dans 7,9 parties d'eau froide.

Son sel de calcium en exige 80,8 parties. Il cristallise sous forme de fines aiguilles soyeuses.

Le glycolate de zinc cristallise également; il se dissout dans 31,6 parties d'eau froide.

Le glycolate de plomb, enfin est soluble dans 31,17 d'eau; il est cristallisé.

Ce précipité, produit dans les solutions de l'acide, après addition de sous-acétate de plomb, est très peu soluble, car il exige 10,000 parties d'eau pour se dissoudre.

La recherche de l'acide glycolique repose sur la production du précipité en question et sur sa transformation en glycolate neutre, après dissolution du sel précédent dans l'acide azotique.

L'acide est facilement soluble dans l'éther et peut être enlevé de ses solutions aqueuses à l'aide de ce véhicule.

Son sel de calcium renferme 23,09 p. 100 de chaux. Son sel de plomb contient 62,48 p. 100 d'oxyde de plomb.

## MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

§ **224**. — Nous avons dit (§ 95) que, pour calculer la proportion de matières albuminoïdes contenues dans une substance, il fallait multiplier par 6,25 le poids de l'azote fourni par la pesée (1). Ce facteur provient de ce que les matières albuminoïdes renferment 16 p. 100 de cet élément. Mais, comme il résulte d'expériences nouvelles que cette quantité est trop faible, vu que l'on trouve jusqu'à 16,60 d'azote, dans les matières protéiques de certaines graines oléagineuses notamment, on a préféré admettre le coefficient 6,0 au lieu de 6,25. Ce dernier même paraît trop élevé et Ritthausen a proposé 5,5, pour les cas où certains organes (tels que semences de lupin, amandes, froment, etc., etc.) renfermeraient de fortes proportions de conglutine ou de gliadine dont la richesse en azote n'est pas inférieure à 18,4 p. 100 et 18,1 p. 100.

(1) Autrefois on admettait 15,6 p. 100 comme teneur en azote des matières albuminoïdes, par conséquent le coefficient devenait 6,33. Mais plusieurs auteurs ont fait voir que le nombre 15,6, obtenu par la méthode de Will et Varentrapp, était trop faible : Burg, *Zeitsch f. anal. Chem.*, 1865, p. 322. — Nowack, *id.*, 1871, p. 324. — Seegen et Nowack, *id.*, 1873, p. 316; 174, p. 460 Meusel, *id.*, 1866, p. 197, infirment cette opinion. — Maerker, *Ann. d. Landw.*, t. XII, p. 619, prétend que l'écart n'est pas aussi considérable, surtout dans le cas où la chaux sodée n'est pas magnésifère. — Voir, pour le même sujet : Kreusler, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1873, p. 354. — Johnson, *id.*, p. 446. — Ritthausen, *id.*, 1874, p. 240. — Makris, *id.*, 1877, p. 249. — Habermann, *id.*, 1878, p. 376. — Pflüger, *Arch. f. ges. Phys.*, 1879, p. 117. — Hanko, *Ber. d. d. ch. Gesel*, 1879, p. 451. — Schiff, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CXCV, p. 293. — Ritthausen, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1879, p. 601.

**§ 225.** — Quand on a reconnu la présence de la légumine (caséine végétale) dans une plante (§ 93), on peut contrôler ce premier essai par un autre qui consiste à laisser la matière, finement pulvérisée, en macération avec de l'eau, pendant cinq heures, à une température de 4 à 5° environ, en ayant soin d'agiter fréquemment, de laisser reposer, de décanter, de filtrer au besoin et de précipiter ensuite la légumine comme il a été dit plus haut (1).

Toutes ces opérations doivent être faites autant que possible, à l'abri de l'air, puisque l'acide carbonique a la propriété de précipiter de ses solutions un certain nombre de composés albuminoïdes, tels que la globuline et la vitelline, dont les propriétés présentent la plus grande analogie avec celles de la légumine et qui sont peut-être même identiques avec elle.

De plus, quand la matière n'a pas été soumise au préalable à une extraction à l'éther de pétrole pour lui enlever la matière grasse, il faut traiter le précipité de légumine en premier par l'alcool, puis par l'éther pour la débarrasser des corps gras qu'elle pourrait encore renfermer.

**§ 226.** — Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer ici que certaines graines, fraîchement pulvérisées, présentent une réaction acide prononcée, qui se perd peu à peu à la longue (Ritthausen). Or, comme la légumine se dissout moins facilement dans des solutions acides que dans des liqueurs alcalines ou neutres, et que, au dire de Weyl (2), certaines semences fraîches ne contiennent point de caséine, que cette dernière, d'ailleurs, pourrait fort bien provenir de la transformation de la myosine et de la vitelline, on comprend que les analyses puissent indiquer des chiffres bien différents. D'un autre côté, il peut se faire aussi que l'eau mère n'enlève que de faibles proportions de légumine, et que le reste des matières albuminoïdes soit entraîné alors par de l'eau alcaline.

Nous avons indiqué (§§ 103-106) que les substances insolubles dans l'eau mère, consistant en caséine, gluten-caséine, conglutine et fibrine, pouvaient être dissoutes par des solutions de potasse ou de soude caustique à 1 ou 2 p. 100. Nous ajouterons encore qu'il est bon d'effectuer ces extractions à une température de 4 à 5° au-dessus de 0° (voir § 233).

Il est nécessaire d'examiner si la matière renferme ou non de l'acide *métarabique* (§ 195), d'en déterminer la proportion et de faire ensuite un dosage d'azote, d'après lequel on calcule les matières albuminoïdes.

Un autre essai sera consacré à la recherche des *globulines* (vitelline, myosine, etc.) en traitant la solution alcaline par un courant d'acide carbonique. Le précipité, ainsi obtenu, est filtré rapidement, lavé d'abord à l'alcool à 40-50°, puis à l'alcool absolu, à l'éther et enfin pesé.

**§ 227.** — Quand un organe renferme une forte proportion de *vitelline* (aleurone, etc.), comme la noix de Para par exemple, on peut — après avoir réduit la matière en poudre fine — en enlever les granulations par lévigation avec l'huile d'olive ou un mélange d'huile d'olive et d'éther de pétrole.

(1) Ritthausen, *Die Eiweisskœrper de Getreidearten*, Rome, 1872.

(2) *Beitr. z. Kennt. thier. u. pflanz. Eiweissk. Diss.*, 1877.

Après élimination des corps gras, on traite le résidu par de l'eau à une température de 30 à 40° et l'on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique. Il se forme un précipité de matière albuminoïde. On le reprend par l'eau à 35°; on le met en digestion avec de la magnésie calcinée; on filtre et on laisse refroidir le liquide. Il se dépose de petites masses cristallines biréfringentes que Schmiedeberg envisage comme des combinaisons de vitelline avec les alcalis ou la magnésie.

§ **228**. — Les *caractères différentiels de la vitelline et de la myosine des végétaux* consistent en ce que la première se coagule à 75°, dans une solution de chlorure de sodium à 10 p. 100, tandis que la seconde se prend en masse déjà entre 55 et 60°, dans les mêmes conditions.

La myosine a été décelée récemment dans les pommes de terre. Pour l'en retirer on traite les tubercules, préalablement écrasés, par l'eau, puis par une solution de chlorure de sodium à 10 p. 100, on ajoute à ce liquide un peu de carbonate de soude pour le neutraliser, puis on y suspend un morceau de sel gemme qui provoque sa précipitation. Elle se redissout de nouveau dans l'eau pure.

Lorsqu'une solution renferme, à la fois, de la vitelline et de la myosine, on l'étend d'abord d'une grande quantité d'eau, puis on précipite les deux par un courant d'acide carbonique. On les redissout de nouveau dans une solution étendue de chlorure sodique et on effectue leur séparation en se basant sur les caractères différentiels mentionnés ci-dessus.

§ **229**. — Le dosage de l'albumine du sérum ou de l'œuf peut se faire quelquefois avec avantage au moyen de liqueurs titrées, comme il a été dit § 95.

Dans une série d'expériences faites dans notre laboratoire, Laborius (1) a trouvé que 1 gramme de tannin anhydre précipitait diverses matières albuminoïdes dans les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Albumine de l'œuf . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1gr,6061 |
| Albumine du sérum . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1gr,7645 |
| Caséine du lait . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1gr,5445 |

nombres qui, rapportés à 1cc de la solution titrée de tannin, peuvent se traduire par

0gr,0282 pour l'albumine de l'œuf.
0gr,0303 pour l'albumine du sérum.
0gr,0266 pour la caséine.

Mais quand on veut doser l'albumine de l'urine à l'aide de ce procédé on n'obtient pas de chiffres concordants avec ceux que fournit la pesée directe.

Girgensohn (2), plus tard, en continuant ce travail, a reconnu que, — malgré ces causes d'erreurs qui doivent être attribuées à la variété des matières albuminoïdes, — l'on pouvait néanmoins arriver à des résultats exacts.

(1) *Beitr z. quant. Eiweissbestimmung. Dorpat*, 1870
(2) *Beitr. z. Albuminometrie u. z. Kennt. de Tanninverb. Diss. Dorpat*, 1872.

Laborius, Girgensohn et Taraczkewicz (1) précipitent toute l'albumine et la caséine par du tannin en excès, jettent sur filtre le précipité obtenu, et constatent que la liqueur filtrée ne renferme plus trace d'azote. D'un autre côté, le précipité lavé est exempt de matières fixes et ne s'altère pas quand les lavages ne sont pas prolongés outre mesure. Le même précipité humide, mis en suspension dans l'alcool, cède à ce véhicule la totalité du tannin qu'il renferme et est réduit, au bout d'un certain temps d'ébullition dans le liquide alcoolique, à ne renfermer plus que de l'albumine pure.

L'albumine végétale se comporte de même, ainsi que cela résulte des travaux de Cramer et de Dolmatow, les extraits aqueux des plantes fournissent des résultats concordants au point de vue du dosage volumétrique par la solution de tannin.

§ **230.** — La précipitation des matières albuminoïdes solubles, à l'aide du tannin, est préférable à la coagulation. Cet avantage tient à ce que ces divers principes, très solubles dans l'eau, peuvent ne pas y devenir insolubles à la température de l'ébullition, et en second lieu, à ce que le nouveau réactif les précipite plus complètement que l'acide acétique dilué au sein de l'eau bouillante. La méthode de dosage par le tannin se rapproche donc de celle de la précipitation par l'alcool.

La coagulation est néanmoins une opération utile parce qu'elle permet de se rendre compte de la nature des matières albuminoïdes contenues dans les liquides. En effet, si le précipité fourni par le tannin est beaucoup plus volumineux que celui que l'on obtient par l'ébullition, on doit en conclure que la solution renferme, indépendamment de l'albumine végétale, un autre principe non coagulable par la chaleur; mais si la différence entre les deux n'est pas bien prononcée, il y a tout lieu de penser qu'il n'y existe que de l'albumine végétale.

Pour que la coagulation fournisse des résultats convenables, il est nécessaire d'ajouter aux liquides du chlorure sodique, de laver le précipité obtenu d'abord à l'eau froide et plus tard à l'alcool. A défaut de sel marin, le composé insoluble ne se forme pas d'une façon aussi complète et son lavage, en outre, le fait diminuer considérablement de volume.

Les ferments se comportent à peu près de la même façon que les matières albuminoïdes et partagent, avec ces dernières, la propriété d'être insolubles dans l'alcool et coagulables par la chaleur; ils sont azotés comme elles. Mais ce qui les différencie de ces dernières c'est leur action spéciale sur certains composés organiques, action qui est entièrement annulée par une élévation trop considérable de la température et notamment par l'eau bouillante.

Les ferments produisent des effets variables : la diastase, par exemple, saccharifie l'amidon de la même façon que la salive; un autre, analogue à la diastase, produit la transformation du sucre de canne en sucre interverti

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{lévulose}} + \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{glucose}}.$$

(1) *Method. d. Werthbest. d. Milch. Diss. Dorpat*, 1873.

La papayotine, qui présente la plus grande analogie avec les ferments des végétaux, peptonise l'albumine; la myrosine dédouble l'acide myronique et l'émulsine transforme l'amygdaline. Mais ces principes azotés ne produisent pas indistinctement tous les dédoublements : l'émulsine, par exemple, n'agit pas sur l'acide myronique, pas plus que le ferment du sucre de canne ne transforme l'amidon en maltose et en dextrine.

Il est facile de constater la présence de la diastase dans le malt, celle de l'invertine dans la levure de bière, celle de l'émulsine dans les amandes, celle enfin de la myrosine dans la graine de moutarde, en faisant réagir les extraits aqueux de ces matières sur l'amidon, le sucre de canne, l'amygdaline et l'acide myronique. Ces produits de dédoublement se manifestent aussitôt par leurs propriétés physiques et chimiques. Mais, quand il s'agit de rechercher s'il existe ou non des ferments dans des plantes qui n'ont pas encore été analysées, les expériences sont moins aisées, puisque nous n'avons pas encore, à l'heure présente, de réactif caractéristique de ces principes. Il est vrai qu'un mélange de teinture de gayac et d'eau oxygénée bleuit au contact des ferments connus, mais il serait présomptueux de conclure que cette réaction particulière et spéciale à certains d'entre eux, dût s'appliquer à tous les ferments.

* [*Papaïne*. MM. Wurtz et Bouchut ont étudié, il y a cinq ans environ, le suc laiteux du carica papaya que d'autres chimistes avant eux, Vauquelin, Peckolt, Roy, avaient déjà analysé au point de vue de son action digestive.

Ce suc liquide qui s'écoule par des incisions faites à l'arbre est neutre et laiteux. Il se coagule immédiatement et se sépare en deux parties : une sorte de pulpe insoluble et un sérum incolore et limpide. Mis en contact avec de la viande crue, de la fibrine, du blanc d'œuf cuit, du gluten, il les attaque, les ramollit au bout de quelques instants et finit par les dissoudre après une digestion de 3 à 4 heures à 40°. Le lait est coagulé d'abord et la caséine précipitée est redissoute ensuite. Les fausses membranes du croup, les helminthes, tels que ascarides et ténias, sont attaqués et digérés en quelques heures. Le suc renferme donc un ferment digestif analogue à celui des Nepenthes, Drosera et Darlingtonia.

Le liquide laiteux jeté sur filtre est lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée. La solution réduite à un petit volume est mélangée à dix fois son volume d'alcool. La matière blanche amorphe se redissout entièrement dans l'eau. En opérant une seconde précipitation par l'alcool de cette solution aqueuse on obtient un composé parfaitement blanc.

La solubilité entière du composé précipitable par l'alcool indique l'absence d'albumine végétale. Sa solution aqueuse concentrée possède une saveur un peu astringente; elle se trouble à l'ébullition. Elle donne avec l'alcool un précipité abondant, précipite par l'acide azotique dont un excès dissout le précipité en formant une liqueur jaune. L'acétate de plomb et le tannin y forment des précipités abondants.

La substance analysée renferme 10,6 p. 100 d'azote.

Elle constitue un ferment très actif.

Il résulte des nombreuses expériences de M. Würtz, que ce ferment commence par se fixer sur la fibrine et que le produit insoluble, constitué peut-être par une combinaison de fibrine et de papaïne, donne, par l'action de l'eau, les produits

solubles de l'hydratation de la fibrine, en même temps que le ferment redevenu libre, peut exercer son action sur une nouvelle portion de fibrine.

Cette action se trouverait ainsi ramenée à celle des agents chimiques proprement dits, l'acide sulfurique, par exemple, dont de faibles quantités peuvent exercer une action hydratante par suite de la formation éphémère de combinaisons qui se font et se défont sans cesse.] * (*Compt. rend.*, 1879, II, p. 424.)

§ **231.** — *Méthode de Ritthausen et de Taraczkewicz* (acétate de cuivre). On précipite les solutions par l'acétate de cuivre en excès ; on jette sur filtre, on dessèche, on pèse, on incinère et l'on retranche le poids de l'oxyde de cuivre du premier précipité. La différence des deux pesées correspond au poids des matières albuminoïdes solubles, à la condition que le liquide à examiner soit exempt de principes tanniques. Lorsqu'il existe dans le mélange divers acides qui se comportent à l'égard du réactif comme les matières albuminoïdes, le précipité peut néanmoins être employé. Après dessiccation, on fait un dosage d'azote qui sert à fixer le poids des matières albuminoïdes.

§ **232.** — *Méthode de Sestini* (acétate de plomb). Quand on a affaire à des composés amidés solubles dans l'eau avec d'autres précipités azotés, également solubles et des matières albuminoïdes, l'auteur propose de faire, au préalable, un dosage d'azote total, de faire bouillir ensuite un volume déterminé de la solution pendant une heure, d'y ajouter de l'acide lactique en excès et enfin de l'acétate de plomb. Il se forme un précipité qui contient tout l'azote des matières albuminoïdes solubles et insolubles : il suffit de le recueillir sur filtre, de dessécher et de peser; un nouveau dosage d'azote donnera le poids des autres composés azotés.

Les matières albuminoïdes sont précipitables par certains réactifs des alcaloïdes, tels que l'acide phosphorique, l'acide phosphotungstique, l'iodure de bismuth et de potassium, et peuvent être déterminées directement de cette façon.

Les peptones se comportent de même. On peut les doser d'après la richesse en azote du mélange, après précipitation préalable des matières albuminoïdes, au moyen de la coagulation ou de l'acétate de plomb (1).

**233.** — [Les expériences de Schulze et Barbieri démontrent que les *peptones* se trouvent beaucoup plus fréquemment dans les extraits de végétaux qu'on l'avait cru jusqu'à présent. Ces principes préexistent certainement dans les tissus, mais il se peut aussi qu'ils proviennent en partie de l'action des ferments peptoniques sur les liquides, pendant les opérations.

Voici d'ailleurs les propriétés les plus saillantes de ces composés azotés :

Les peptones sont solubles dans l'eau et précipitables par l'alcool. Le précipité formé se redissout de nouveau dans l'eau; il ne peut donc pas servir à les déterminer quantitativement. Les peptones ne sont pas coagulables par la chaleur.

L'acide azotique, l'alun, le cyanure jaune, l'acétate de fer et l'acétate neutre de plomb ne les précipitent pas de leurs solutions aqueuses. Mais le tannin les précipite d'une manière à peu près complète, surtout en présence de sels neutres, tels que le sulfate de magnésie, etc., etc.

(1) *Landwirthsch. Versuchsst*, 1881, t. XXVI, p. 213.

L'acétate basique de plomb ajouté à leurs solutions aqueuses fournit un composé insoluble.

L'acide phosphotungstique agit d'une façon analogue, même en présence de l'acide acétique. Cette réaction a son importance surtout dans le cas où l'on peut avoir affaire à des mélanges renfermant d'autres composés azotés qui ne précipitent les réactifs en question qu'en présence des acides minéraux.

Elles sont caractérisées surtout par la *réaction du biuret* qui, consiste dans la coloration rouge que fait naître dans leurs solutions l'addition de sulfate de cuivre très étendu et de soude caustique ou de liqueur de Bareswill.

Le procédé le plus avantageux pour les déceler consiste à opérer de la manière suivante : triturer les plantes fraîches avec du sable et de l'eau, dans un mortier, filtrer, laver et exprimer. Concentrer les liquides après addition d'un peu d'acide acétique et filtrer le coagulum. Précipiter dans la liqueur filtrée les matières albuminoïdes, avec de l'acétate de plomb ou par coagulation, en présence de chlorure ferrique et d'acétate de soude, après neutralisation presque complète de l'acide acétique ajouté précédemment. Précipiter enfin les peptones par l'acide phosphotungstique additionné d'acide sulfurique dilué. Laver le précipité avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique à 5 p. 100, le triturer avec de l'eau de baryte dans une capsule, chauffer le mélange et filtrer.

Si le liquide qui passe est incolore, on procède immédiatement à la réaction du biuret. S'il est encore coloré, on le traite par l'acétate de plomb et l'on filtre. Le charbon animal ne peut pas servir à le décolorer, puisqu'il absorbe une grande quantité de matière.

En soumettant au colorimètre la liqueur rouge obtenue par la réaction du biuret on parvient à déceler, avec une approximation suffisante, la quantité de peptone en solution. Il faut, pour réussir dans ce dernier cas, éliminer l'excès de cuivre par la baryte avant de procéder à l'examen de la teinte].

(Schulz et Barbieri, *Arch. f. Physiol.*, t. XIX, p. 138, 1881.

*Chem. Centralbl.*, 1881, 714, 731, 747, 761.

Defresne et Hofmeister, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, 1880, 4e liv., p. 253; 5e liv., p. 145.)]

Le phénol peut servir également au dosage des matières albuminoïdes dans un liquide qui contient en même temps des principes amidés, puisqu'il les précipite et n'agit pas sur les principes amidés (Church) (1).

MM. Dragendorff et Sestini émettent cependant des doutes sur l'exactitude de cette dernière méthode.

§ **234.** — La potasse et la soude caustique étendues ont la propriété de dissoudre certaines matières albuminoïdes contenues dans l'extrait aqueux des plantes, telles que la gluten-fibrine, la gliadine et la mucédine.

L'acide chlorhydrique étendu (à 0g,0212 d'acide anhydre par centimètre cube) produit le même effet. Mais les principes dissous dans ces conditions ne sont pas nécessairement identiques, d'après les expériences de Wagner.

Il peut ne pas être sans intérêt, dans certains cas de connaître les substances

(1) *Landwirthsch. Versuchsst*, 1881, t. XXVI, p. 193.

dont les propriétés se rapprochent le plus de celles des composés albuminoïdes et qui résistent à l'action de ces deux réactifs (voir § 226).

D'un autre côté, il importe également de savoir la quantité de matières protéiques qui entrent en dissolution par l'action combinée de l'acide chlorhydrique étendu et de la pepsine, quand il s'agit de fixer la valeur nutritive de diverses parties de végétaux d'après le dosage de l'azote total. Il résulte d'un grand nombre d'expériences de M. Dragendorff, que le pouvoir dissolvant de l'acide et de la pepsine est plus considérable que celui de l'acide employé isolément (1).

Pour effectuer les dissolutions de la manière la plus complète, il convient de faire usage d'un liquide composé de la façon suivante : 100 grammes d'eau, 1g,33 p. 100 d'acide chlorhydrique et 0g,1 de pepsine, pour 1 gramme de matière finement pulvérisée. Dans le cas où la substance est amylacée, il faut préalablement dédoubler l'amidon en maltose et en dextrine ; à cet effet, on fait bouillir la matière avec de l'eau, on laisse refroidir jusqu'à 40°, et on met en digestion avec 0,005 de diastase pendant quatre heures à cette même température.

§ **235**. — *Matières albuminoïdes insolubles dans l'eau* mais *solubles dans l'alcool* (2) : *gluten-fibrine*, *gliadine* (*gélatine végétale*, *glutine*), *mucédine*. Ces divers principes albuminoïdes méritent de fixer notre attention à cause de leur solubilité dans l'alcool. Ils n'ont été décelés jusqu'à présent que dans les graines.

Le traitement à l'eau froide les laisse complètement insolubles, à l'exception de traces de mucédine qui peut entrer en dissolution. Les alcalis caustiques étendus, employés pour la préparation de la gluten-caséine (voir § 226) les dissolvent également. D'après cela, lorsqu'il s'agit de les rechercher, il convient de procéder d'abord à l'extraction des plantes au moyen de l'alcool avant de dissoudre la gluten-caséine à l'aide des alcalis caustiques. Dans ce premier traitement une partie de gluten-fibrine et de gliadine restent insolubles, mais la majeure partie des deux entre en dissolution. La partie non dissoute est reprise ultérieurement par la potasse caustique qui dissout les deux, en même temps que la caséine (§ 226). Quant à la solution alcoolique, elle renferme la mucédine, avec la presque totalité de la gluten-fibrine et de la gliadine. Le véhicule le plus approprié pour opérer la dissolution doit marquer de 60 à 80 p. 100. Il faut avoir soin d'employer beaucoup d'alcool et d'épuiser les plantes à plusieurs reprises. On réunit la liqueur, on distille et l'on concentre de manière à avoir une solution alcoolique de 40 à 55 p. 100.

Après refroidissement, il se produit un premier dépôt poisseux, composé principalement de gluten-fibrine, d'un peu de gluten-caséine et de graisse. Cette dernière peut être enlevée ultérieurement au moyen d'éther de pétrole. En concentrant davantage les liquides alcooliques, après élimination de ce premier dépôt, on voit se former un précipité pâteux, analogue au précédent, qui renferme la majeure partie de la gliadine et de la mucédine. En ajoutant à la solution un peu de potasse caustique, afin de neutraliser les phosphates acides qui s'y trouvent,

(1) Kessler. *Versuche über die Wirkung d. Pepsino. Diss. Dorpat*, 1880.
(2) Ritthausen, *Étude des matières albuminoïdes.*

et concentrant davantage les eaux mères, on obtient un nouveau dépôt de gliadine et de mucédine.

On traite plus tard ces divers précipités par l'alcool absolu, afin de les rendre insolubles. S'ils contiennent des corps gras, on les élimine à l'aide de l'éther, après dessiccation préalable de la matière.

Ces divers traitements ne permettent pas d'obtenir de composés chimiquement purs; aussi les méthodes d'analyse ne peuvent-elles fournir que des résultats approximatifs.

§ **236.** — La *gluten-fibrine* est insoluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Elle est soluble dans l'alcool de 30 à 70 p. 100 à la température du bain-marie, ainsi que dans l'alcool de 80 à 90 p. 100 à froid. L'eau bouillante la transforme en une matière gélatineuse qui n'est plus soluble dans l'alcool et qui résiste également à l'action dissolvante des acides et des alcalis étendus. Les acides acétique, malique, tartrique et chlorhydrique étendus, ainsi que les solutions alcalines, dissolvent la gluten-fibrine à froid.

L'ammoniaque, la chaux et la baryte caustiques la transforment en une masse gélatineuse. Les alcalis la précipitent de ses solutions acides, et les acides produisent le même effet dans ses solutions alcalines. L'acétate de cuivre se comporte d'une manière analogue (1).

La *gliadine* présente la consistance d'un mucilage très épais. Elle est difficilement soluble dans l'eau froide, faiblement soluble dans l'eau bouillante et s'y décompose en partie. Elle est insoluble dans l'alcool absolu, mais soluble dans l'alcool à 60-70 p. 100 à froid et à la température du bain-marie au-dessous de 40°. Elle se comporte à l'égard des solutions acides et alcalines étendues comme la gluten-caséine et se dissout en outre dans l'ammoniaque, la chaux et la baryte caustiques.

*Mucédine.* Cette substance est moins résistante que la gliadine, mais plus soluble que celle-ci dans l'alcool à 60-70 p. 100. Elle est précipitée de ses solutions par l'alcool à 90-95 p. 100 sous forme de flocons ou masses grenues, tandis que la gliadine donne naissance, dans les mêmes circonstances, à un trouble opalin. Triturée avec de l'eau, elle fournit un liquide poisseux qui s'éclaircit de nouveau au bout d'un certain temps après formation d'un dépôt floconneux. En chauffant le produit du traitement précédent, l'eau se trouble, se maintient à cet état pendant assez longtemps et abandonne finalement une matière caillebottée qui n'est que partiellement soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Quant aux autres propriétés, elle les partage avec la gliadine.

§ **237.** — La *gluten-caséine*, la *gluten-fibrine*, la *gliadine* et la *mucédine* sont les éléments constitutifs du gluten. Pour les doser ou plutôt pour évaluer un gluten, principe essentiellement nutritif contenu dans les céréales, on procède de la manière suivante : on traite 10 à 12 grammes de farine par de l'eau distillée jusqu'à production d'une pâte épaisse que l'on malaxe constamment

(1) La gluten-fibrine présente la plus grande analogie avec la fibrine du maïs. Elle en diffère cependant par sa richesse en azote 16,9 p. 100, tandis que la fibrine du maïs n'en renferme que 15,5 p. 100; de plus, cette dernière n'est que très peu soluble dans les acides acétique, citrique, tartrique et oxalique.

sous un filet d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de granulations amylacées dans le liquide. On exprime la masse élastique molle et grisâtre qui reste entre les doigts, on la soumet à l'étuve à 115-120° jusqu'à ce que deux pesées successives n'indiquent plus de différence de poids (1). Pour activer la dessiccation de la masse, il convient d'y incorporer 1 à 2 grammes environ de son, parfaitement lavé, et de tenir compte nécessairement du poids du corps étranger dans les diverses opérations.

§ **238.** — [MM. Bénard et Girardin ont reconnu que ce procédé de dosage, généralement employé, était susceptible d'une cause d'erreur qui dépend du temps écoulé entre la préparation de la pâte et l'extraction du gluten.

Nous citons à l'appui le dosage du gluten dans trois échantillons de farines différentes :

| TEMPS DU MALAXAGE DU PATON après sa préparation. | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Immédiatement après | 24,40 | 22,00 | 26,20 |
| Une demi-heure après | 27,40 | 28,20 | 29,20 |
| Repos de trois heures | 30,80 | 28,40 | 31,20 |

Il suit de là qu'on obtient le maximum de gluten quand on laisse reposer la pâte trois heures après sa préparation.

Les auteurs indiquent donc que pour arriver à ce résultat, toutes circonstances égales d'ailleurs, il convient d'attendre au moins trois heures avant de pratiquer le malaxage du pâton.]*

§ **239.** — Quand on veut doser l'acide métarabique et les matières albuminoïdes insolubles dans l'eau (voir §§ 103, 226), on constate, ainsi que nous l'avons déjà dit antérieurement, que la solution alcaline, traitée par l'alcool et l'acide, fournit un précipité, dont le poids est inférieur à celui que donne l'évaporation de la liqueur alcaline. Il suit de là que le déficit de la première opération doit se retrouver dans le liquide filtré, après séparation du précipité des matières albuminoïdes. Or, comme le liquide en question renferme les principes constitutifs du gluten, on peut les obtenir en éliminant d'abord l'alcool par distillation et précipitant ensuite la solution par de l'acétate de cuivre.

La partie non précipitée dans ces circonstances est formée de composés très voisins ou de dérivés de la pectine. Pour en déterminer le poids, on commence par traiter la liqueur par l'hydrogène sulfuré, afin d'enlever le cuivre, on évapore à siccité et l'on pèse. En défalquant du poids trouvé celui de l'acétate de soude, on obtient le poids total des principes en question.

Nous ferons remarquer que l'évaluation de l'acétate de soude ne doit pas s'effectuer d'après la proportion de base alcaline ajoutée à la liqueur. Il faut prélever une certaine quantité du résidu ou l'incinérer, doser le carbonate dans le

(1) *Arch. f. Pharm.*, 1871, p. 47.

(2) *Journ. de chim. et de pharm.*, 5e série, t. IV, p. 127.

produit et calculer d'après cela le poids de l'acétate. Il résulte, en effet, de nombreuses expériences faites dans le laboratoire de M. Dragendorff, que la solution aqueuse renferme moins de soude qu'elle devrait en contenir théoriquement, par la raison que l'alcali est retenu en partie par certains éléments contenus dans le résidu insoluble dans l'eau.

§ **240**. — L'étude des matières azotées, insolubles à la fois dans l'eau, dans l'alcool et dans les alcalis caustiques est entièrement à faire. Ces substances sont parfois solubles dans l'eau chlorhydrique additionnée de pepsine (voir § 234); parfois aussi elles ne le sont pas, ainsi que Treffner l'a constaté le premier (voir § 106). Par conséquent, lorsqu'il s'agit d'évaluer la valeur alimentaire d'une plante ou partie de plante, d'après sa teneur en azote, il faut se rappeler, que le produit du poids trouvé par le coefficient généralement adopté exprime un nombre qui ne constitue pas nécessairement une substance albuminoïde contenue dans la plante.

## AMIDES, COMPOSÉS AMIDÉS

§ **241**. — Le dosage approximatif des amides peut s'effectuer d'après la méthode de Sachsse et Kormann (1). Elle est basée sur leur décomposition en pré-

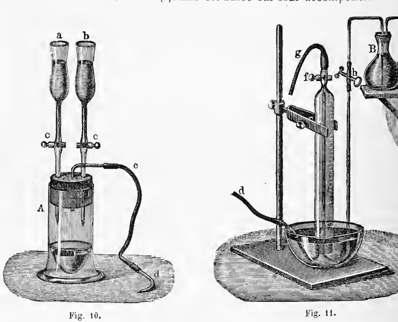



Fig. 10.

Fig. 11.

sence de l'acide azoteux et la mise en liberté d'azote. On détermine le poids de l'amide d'après le volume de gaz dégagé.

Les appareils employés à cet effet sont représentés ci-dessus figures 10 et 11. Le premier consiste en une éprouvette A, de 50 à 60 centimètres cubes de capacité,

(1) *Landwirthsch. Versuchsst.*, t. XVII, p. 321 — *Zeitsch f. Anal. Chem.*, 1875, p. 380.

fermée par un bouchon en caoutchouc auquel s'adaptent deux entonnoirs effilés à robinet *a* et *b*. Un tube *cd* passe par la troisième ouverture.

On verse dans l'éprouvette 6 centimètres cubes d'une solution concentrée de nitrite de potassium, complètement exempt de carbonate, et 4 à 6 centimètres cubes d'eau.

On remplit d'eau la partie inférieure des entonnoirs jusqu'au delà des robinets *e*. On introduit dans *b*, par exemple, de l'acide sulfurique dilué, et dans *a* le composé amidé à analyser, en ayant soin d'éviter l'entrée de bulles d'air dans A par l'intermédiaire des robinets.

Cela posé, il importe de faire sortir tout l'air de l'éprouvette : à cet effet, on laisse écouler de l'entonnoir *b* un peu d'acide sulfurique qui, au contact du nitrite, dégage de l'acide azoteux et fournit plus tard du bioxyde d'azote. On fait passer le gaz de A au moyen du tube *cd* dans une cloche graduée, remplie de sulfate ferreux. Quand la totalité du gaz est absorbée par le réactif, à l'exception de $0^{cc},1$, par exemple, les préliminaires sont terminés et l'on peut entreprendre la décomposition de la substance à analyser. Il faut néanmoins remplir au préalable et d'une manière complète la cloche graduée avec du sulfate de fer, en ouvrant à la fois *f* et *h* et en insufflant de l'air par le tube coudé à angle droit de B (fig. 11), comme s'il s'agissait de faire sortir l'eau d'une pissette de laboratoire.

On ferme de nouveau *h* et l'on dispose le tube de dégagement *d* au-dessous de la cloche à gaz. On laisse écouler une certaine quantité de la solution amidée par *a*, puis de l'acide sulfurique par *b* et l'on rince l'entonnoir *a* avec de l'eau. On ouvre de temps en temps la pince *h*, de manière à laisser pénétrer dans la cloche une quantité plus que suffisante de sulfate de fer. La décomposition du composé amidé est terminée quand l'excès de l'acide nitreux dégagé colore la liqueur en bleu. Arrivé à ce point de l'opération, il importe de faire pénétrer l'excès d'azote de A dans la cloche graduée. On y arrive en laissant écouler de l'eau par l'entonnoir *b* jusqu'à ce que l'éprouvette soit complètement remplie et que le liquide sorte par l'extrémité *d* du tube coudé. On enlève ensuite *d*, on laisse rentrer une nouvelle quantité de sulfate dans la cloche, dans le but d'absorber le reste de bioxyde, amené par la dernière manœuvre et l'on transporte la cloche graduée dans une large éprouvette pleine d'eau. On nettoie l'appareil aussi complètement que possible avec de l'eau, on remplace le sulfate de fer par de la soude caustique, dans le but d'absorber l'acide carbonique qui pourrait se trouver mélangé au gaz, et l'on dispose la cloche de manière à ce que les deux niveaux intérieur et extérieur se trouvent sur un même plan. On mesure le volume de l'azote contenu dans la cloche, on le réduit à zéro et on se sert de cette donnée pour calculer la proportion du composé amidé analysé. Il faut ajouter au nombre fourni par l'analyse la valeur de 1 centimètre cube d'azote, représentant l'erreur inévitable dans ce genre d'expérience.

28 parties d'azote en poids correspondent à 150 parties d'asparagine, à 131 parties de leucine, à 181 parties de tyrosine, etc., etc. (voir § 191-192).

Schulze et Barbieri (1) ont constaté récemment la présence de l'allantoïne dans les plantes.

(1) *Ber. d. d. ch. Gesel.*, 1882, p. 955.

§ **242.** — Les acides amidés, dont il a été question (§ 101), sont facilement solubles dans l'eau et précipitables de leurs solutions aqueuses par l'alcool concentré, mais non par l'alcool à 50 p. 100. Ils se comportent donc, sous ce rapport, comme la dextrine, la lévuline et autres substances analogues et sont précipites en même temps qu'elles. On les différencie de ces dernières par l'azote qu'elles contiennent. Par conséquent, toutes les fois qu'on fait un dosage de dextrine, il ne faut pas manquer d'examiner si le précipité renferme ou non un composé azoté (voir §§ 76, 198, 199) ou l'un quelconque des principes décrits ci-dessous. Si l'opération est effectuée dans des conditions convenables, l'azote contenu dans le précipité peut servir à calculer la proportion du composé amidé. La solution primitive doit être à cet effet traitée d'abord par de l'alcool, de manière à obtenir un liquide marquant 50 à 60 p. 100. On filtre, on concentre jusqu'à consistance sirupeuse et l'on précipite l'acide par 5 à 6 volumes d'alcool absolu.

L'acide *cathartique* (1) contenu dans les feuilles de séné, dans l'écorce de nerprun et probablement aussi dans la rhubarbe, constitue un glucoside. Il se dédouble sous l'influence des acides et donne naissance à 34 p. 100 de glucose et à de l'acide cathartogénique peu soluble.

Il contient 1,48 à 1,51 p. 100 d'azote; l'acide cathartogénique par contre en renferme 2,46 p. 100. Ce dernier acide se produit même par l'action de l'eau sur l'acide cathartique, maintenue à la température du bain-marie pendant un certain temps, et partage par conséquent, sous ce rapport, les propriétés des glucosides facilement décomposables au contact des bases de l'air atmosphérique.

Il existe dans le séné et le rheum sous forme de combinaison saline précipitable par l'alcool, mais en majeure partie à l'état libre, dans l'écorce de bourdaine.

L'acide cathartique est un violent purgatif.

Les rhubarbes absorbent de l'iode en quantité appréciable. M. Husson, de Toul, a fondé sur cette propriété un moyen de dosage de ces drogues; mais, d'après des expériences plus récentes de Greenish, ce procédé ne fournit que des résultats fort douteux.

L'acide *sclérotique* (1) du seigle ergoté contient 4,2 p. 100 d'azote, mais point de soufre. Il ne constitue pas un glucoside et ne perd pas ses propriétés sous l'influence des acides. Il présente la plus grande analogie avec l'acide cathartique au point de vue de sa solubilité.

Il est insipide, mais agit sur la grenouille et d'autres animaux comme un poison énergique (2).

Le tannin et l'acétate de plomb le précipitent de ses dissolutions de même que l'eau chlorée concentrée et le phénol. Il jouit en outre des propriétés des matières albuminoïdes (voir § 92).

Il donne naissance à de la scléromucine (matière azotée renfermant 6,6 p. 100

(1) Dragendorff et Podwyssotski, *Arch. f. exper. Path. u. Pharm.*, 1876; *Sitz. Ber. d. Dorp. natur. f. Gesel.*, 1877, p. 109, 392.

(2) Il produit chez la grenouille, à la dose de 0,03 à 0,04, une tuméfaction de la peau et une paralysie générale qui commence par les extrémités inférieures. Les réflexes disparaissent et le cœur ne fonctionne qu'avec beaucoup de lenteur. Cet état pathologique peut durer de cinq à sept jours; mais le plus souvent le retour à la santé n'est que transitoire, puisque la substance provoque de nouveaux accès de paralysie.

d'azote). Cette transformation s'opère dans le seigle ergoté même, au bout d'un temps plus ou moins long. On peut l'extraire directement de la drogue au moyen de l'eau chaude; l'alcool le précipite de ses solutions. Récemment préparée et mise en contact avec l'eau, elle la rend mucilagineuse ; mais après avoir été soumise à la dessiccation, elle devient insoluble dans l'eau froide et ne se dissout que très faiblement dans l'eau chaude. Quant aux autres propriétés, la scléromucine et l'acide sclérotique présentent entre elles les plus grandes analogies.

## MATIÈRES AMYLACÉES ET GOMMEUSES, LICHÉNINE.

§ **243**. — On sait depuis fort longtemps que la matière amylacée des végétaux, désignée ordinairement sous le nom d'amidon, n'est pas une substance homogène; cependant dans les analyses immédiates des plantes, on ne détermine généralement que l'ensemble de ses principes constitutifs. Ces derniers — pour les chimistes qui se sont occupés de cette étude il y a une vingtaine d'années — se réduisaient à trois : le premier, appelé indifféremment *amidon* soluble, *amiduline* ou *amidon* ε (de Béchamp), était caractérisé par sa solubilité dans l'eau et sa coloration bleue au contact de l'eau iodée. Le second, *granulose* (*amyline*, *amylogène*, *amidon* α, de Béchamp) constituait la majeure partie des grains amylacés. Son insolubilité dans l'eau froide, sa solubilité dans la salive, dans les acides minéraux dilués, dans les solutions alcalines de 1 à 2 p. 100, dans l'iodure de potassium concentré, sa coloration bleue produite par l'action de l'eau iodée, étaient ses propriétés caractéristiques.

La cellulose enfin, membrane-enveloppe des grains, était envisagée comme le troisième principe constitutif. Cette substance devient jaune au contact de l'iode. Soumise à l'action de l'eau bouillante, elle prend une teinte violette par le même réactif. Elle se modifie également par l'action prolongée du chlorure de zinc et se colore alors en bleu par l'iode.

Il y a quelques années, *Naegeli* (1) a fait voir qu'il existait des modifications de l'amidon dont l'une jouissait de la propriété de se colorer en bleu au contact de l'iode, désignée pour ce motif, sous le nom de *modification bleue*, et l'autre colorable en jaune constituait la *modification jaune*. Toutes deux, en passant par des termes intermédiaires, finissent par se colorer au contact de l'iode en violet, rouge, orange, suivant leur état physique, leur densité surtout, et se comportent diversement à l'égard des principaux réactifs chimiques.

La modification bleue, la plus attaquable, devrait être envisagée comme présentant la plus faible densité; la modification jaune, au contraire, serait la plus dense. Entre ces deux extrêmes viendraient se ranger les termes de la série, la violette, la rouge et l'orange. La modification jaune présenterait d'ailleurs la plus grande analogie avec la substance cellulosique.

En faisant bouillir l'amidon dans de l'eau, la modification bleue se dissout et

(1) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1874, p. 218. — Musculus, *Ann. de chim. et phys.*, 1874, p. 385. — Musculus et Gruber, *Journ. de pharm. et ch.*, 1878, p. 308 — Bendonneau, *Répert. de pharm.*, 1875, p. 231. — *Journ. de pharm et ch.*, 1875, p. 34. — Béchamp, *id*, p. 141.

entraînc une certaine quantité de la modification jaune. Quand on détruit la première par fermentation, la seconde apparaît sans altération. L'ébullition de la modification jaune avec de l'eau, prolongée pendant un certain temps, fournit un liquide qui laisse déposer des cristaux d'amylo-dextrine à peine colorables en jaune par l'iode.

L'amidon qui affecte des formes si diverses dans les végétaux renferme ces modifications dans des proportions variables.

Il ne serait pas sans intérêt d'étudier l'action des acides à divers degrés de concentration et le temps que mettraient ces réactifs à produire les modifications dont nous venons de parler.

Pour préparer la modification jaune, c'est-à-dire l'ancienne cellulose (amidon γ de Béchamp), M. Dragendorff propose de faire digérer à la température de 60° la matière amylacée, avec 40 parties d'une solution saturée de chlorure de sodium additionnée de 1 p. 100 d'acide chlorhydrique, de laver à l'eau et ensuite à l'alcool. L'auteur a extrait de cette façon 3,4 p. 100 de substance de l'arow-root, 2,3 p. 100 du froment et 5,7 p. 100 de la fécule de pommes de terre.

§ **244.** — Quand on pratique des incisions dans divers organes ou parties de plantes, et qu'on y dépose une goutte d'eau iodée, on constate sur les bords de la section une coloration bleue analogue à celle des granulations amylacées.

En se basant sur cette réaction, certains auteurs ont pensé que la cellulose devait exister dans les tissus sous forme d'une modification analogue à celles dont nous venons de parler.

M. Dragendorff ne partage pas cet avis; il pense que les plantes renferment, conjointement avec la cellulose qui résiste à l'action d'un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse, d'autres hydrates de carbone, de l'amyloïde, par exemple, répondant à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, et présentant la plus grande analogie avec l'acide arabique et la pararabine. Il ne serait pas sans intérêt de vérifier si les composés de cette nature ne constituent pas des *hydro-celluloses*, pareils à ceux que l'on obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure de zinc sur la cellulose.

La modification bleue de l'amidon se détruit il est vrai par l'action d'un mélange oxydant ci-dessus, ainsi que cela a été dit § 119; mais elle se dissout en partie dans l'eau bouillante. C'est à l'aide de ce dernier procédé qu'on retire du *cetraria islandica*, en même temps que la lichenine, une matière soluble, colorable en bleu par l'iode. Cette réaction a été mal interprétée, en ce sens qu'on a attribué à tort la coloration bleue à la lichenine (1).

Il résulte des expériences de Berg, qu'en faisant bouillir dans de l'eau le *cetraria islandica*, évaporant les liquides jusqu'à gélatinisation et traitant ensuite la masse par l'eau distillée à plusieurs reprises, la modification bleue passe tout entière dans la solution En y ajoutant ensuite de l'alcool, on précipite, il est vrai, la substance en question, mais le produit n'est pas d'une pureté absolue; il entraîne toujours une certaine quantité de matières salines. Soumise à la dessiccation, elle redevient insoluble dans l'eau froide. L'acide chlorhydrique étendu

(1) La matière amylacée des lichens ainsi que la lichénine répondent plutôt à la formule $C^6H^{10}O^5$ qu'à celle des autres matières amylacées $C^{12}H^{22}O^{11}$.

(2 centimètres cubes d'acide à 1,12 de densité dans 50 centimètres cubes d'eau) la saccharifie au bout d'une digestion maintenue pendant 2 heures, mais l'eau seule, à l'ébullition, n'y produit pas de modification. La matière sucrée qui résulte de la réaction précédente est une glucose dextrogyre. Cette opération très simple, facile à exécuter, permet donc de déterminer la matière amylacée des lichens.

La substance est assez soluble dans l'ammoniaque à 0,96 p. 100 et peut être précipitée de ses dissolutions au moyen de l'alcool. Elle est peu soluble dans les solutions alcalines étendues, et n'est pas saccharifiable par la diastase et la salive.

§ **245.** — La *lichénine* est caractérisée par la propriété de se transformer, en présence de ses dissolvants, en une masse gélatineuse, même à la dilution de 1/60. Elle est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther, mais soluble dans l'eau bouillante, dans le réactif de Schweizer et dans les alcalis concentrés (de 20 à 30 p. 100).

En ajoutant de l'alcool à la solution obtenue dans les conditions précédentes, il se produit un précipité qui renferme 10 p. 100 de base fixe.

L'acide chlorhydrique concentré la dissout, mais en le décomposant en partie. L'acide étendu la saccharifie plus facilement que la matière amylacée des lichens et fournit une glucose dextrogyre fermentescible. La lichénine peut donc être dosée à l'aide de cette réaction.

Elle est difficilement soluble dans l'ammoniaque et presque inattaquable par la potasse alcoolique en tubes scellés. Elle n'éprouve aucune transformation au contact de la diastase et de la salive.

La *gélose*, principe constitutif d'un certain nombre d'algues (1), possède à peu près les mêmes propriétés que la lichénine. Comme cette dernière, elle est gélatinisable, mais elle résiste à l'action du réactif de Schweizer. Elle est difficilement saccharifiable par les acides et se transforme en arabinose (lactose) non fermentescible.

Conjointement à la gélose, les algues renferment un autre hydrate de carbone, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu (2), qui se différencie d'avec la pararabine (§ 112) par sa propriété de se transformer en glucose sous l'influence des acides.

[Errera (3) a constaté la présence de glycogène dans un certain nombre de champignons et de lichens, à l'aide de la méthode de Brücke modifiée : la matière est traitée à l'ébullition par de l'eau légèrement alcalinisée, on filtre et l'on précipite les albuminoïdes à l'aide de l'iodure de mercure et de potassium après avoir préalablement acidifié la liqueur. On sépare le précipité et l'on ajoute de l'alcool au nouveau liquide filtré. La matière glycogène se précipite dans ces conditions. On peut aussi l'obtenir par addition de 12 vol. d'alcool à la solution primitive. Préparée ainsi, elle est impure et doit être redissoute, puis débarrassée des principes albuminoïdes à l'aide du réactif mercuriel.

(1) Morin et Porumbaru, *Comptes rendus*, 1880, p. 924, 1081.

(2) *Sitzungsb. d. Dorp. natur. f. Gesel.*, 1881, p. 39.

(3) Thèse de Bruxelles, 1882.

L'auteur toutefois fait remarquer que ces méthodes de préparation ne donnent que des résultats approximatifs, puisqu'il est difficile d'enlever au tissu cellulaire les dernières parties de glycogène.

Le produit obtenu dans les conditions ci-dessus jouit des propriétés suivantes: sa solution aqueuse est opalescente; elle est dextrogyre et ne précipite pas par le réactif en cupro-potassique.

L'iodure ioduré de potassium la colore en rouge qui passe au brun.

L'acide sulfurique étendu, de même que la salive la transforment en glycose à la température de 15° à 20° au bout d'un quart d'heure environ].

**§ 246.** — Lorsqu'on soumet les résidus des opérations précédentes (c'est-à-dire les plantes ou parties de plantes épuisées par l'eau, l'alcool, et les alcalis très étendus) à l'action de la soude caustique, de densité 1,1, on obtient une substance dont la composition est représentée par $C^6H^{10}O^5$ et que Thomson (1) désigne sous le nom de *matière gommeuse du liber* ou *ligni-gomme*. En ajoutant de l'alcool à la solution alcaline il se forme un précipité constitué par la substance en question, mais contenant encore des sels fixes. Après avoir été soumise à la dessiccation, elle résiste à l'action de l'eau froide, mais devient soluble dans l'eau bouillante. Sa solution alcaline est lévogyre. Elle est précipitée par l'acétate de plomb et se transforme en glycose sous l'influence des acides étendus bouillants. Elle n'est pas colorée en bleu par l'iode.

Elle n'est pas gélatinisable; cette propriété négative la différencie par conséquent d'avec la lichenine. Enfin elle n'est pas soluble dans une dissolution sodique à 1 p. 100 après dessiccation (caractère distinctif de l'acide métarabique).

En soumettant des tissus parenchymateux à l'action successive des divers réactifs employés dans les expériences précédentes, M. Pfeil (2) est parvenu à extraire des pommes une substance analogue à la matière gommeuse du liber, mais dont la composition doit être représentée de préférence par $C^{12}H^{22}O^{11}$. Treffner est arrivé à un résultat identique avec les mousses, et Greenisch, en opérant sur les algues, a obtenu également une substance de même nature.

## MATIÈRE CELLULOSIQUE, LIGNINE ET LEURS CONGÉNÈRES.

**§ 247.** — *Matière cellulosique, lignine et leurs congénères.* MM. Fremy et Terreil (3) envisageaient autrefois le ligneux comme formé de trois substances différentes, désignées sous les noms de cellulose, de matière incrustante et de substance cuticulaire.

La première seule résiste à l'action de l'eau chlorée. Elle s'obtient comme nous avons indiqué plus haut, § 116. Mais cette méthode opératoire fournit un produit qui n'est pas d'une pureté absolue, puisqu'il y reste toujours 1 p. 100 au moins d'un isomère que l'on ne peut éliminer qu'avec un mélange oxydant d'acide azotique et de chlorate de potasse.

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1879, p. 146.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Journ. de pharm. et ch.*, 1868, p. 241.

La *substance cuticulaire* résiste seule à l'action de l'acide sulfurique au quart; on l'obtient à l'état pur au moyen de ce réactif et par des lavages réitérés à l'eau.

La *matière incrustante* se déduit par le calcul; elle constitue la différence entre la substance primitive et les produits fournis par les opérations précédentes.

D'après de nouvelles expériences faites par les mêmes savants le tissu cellulaire des végétaux contiendrait les principes suivants :

La *cellulose*, soluble dans le réactif de Schweizer.

La *paracellulose*, soluble dans le même réactif, après traitement préalable par les acides.

La *métacellulose* (fungine), insoluble dans le réactif de Schweizer.

* [La *vasculose* est surtout abondante dans les parties des végétaux qui présentent de la résistance ou de la dureté; c'est ainsi qu'elle existe en plus grande proportion dans les bois durs que dans les bois tendres : le peuplier n'en contient que 18 p. 100, tandis que le gaïac en contient le double.

Elle peut être facilement retirée de divers tissus et le plus avantageusement de la moelle de sureau. A cet effet, on épuise la matière par les dissolvants neutres et par les alcalis étendus, puis on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique faible pour transformer la paracellulose en cellulose; on traite ensuite par le réactif de Schweizer à huit ou dix reprises différentes, jusqu'à ce que la solution cuivrique n'enlève plus rien et on lave à grande eau.

Préparée de la sorte, la vasculose conserve toujours une teinte légèrement jaunâtre.

Examinée au microscope, elle présente l'aspect du tissu primitif.

Elle est insoluble dans tous les dissolvants neutres; elle n'éprouve aucune altération lorsqu'on la fait bouillir avec les acides sulfurique, chlorhydrique et phosphorique étendus; elle résiste à l'action de l'acide sulfurique trihydraté; elle n'est pas altérée par les solutions alcalines bouillantes; l'acide sulfurique concentré ne la modifie que lentement; il la colore en la déshydratant.

Elle est altérée lentement par tous les agents d'oxydation, l'acide azotique, l'acide chromique, l'hypermanganate de potasse, le chlore, le brome, etc., etc.

L'acide nitrique forme avec elle des composés nitrés qui rappellent les celluloses nitriques.

Les alcalis bouillants, sous pression à 130°, forment avec elle une série d'acides qui, sous l'influence prolongée des alcalis, deviennent d'abord solubles dans l'alcool puis dans l'éther.] *

La *cutose* est insoluble dans l'acide sulfurique concentré et le réactif de Schweizer, mais soluble dans les alcalis sans intervention de la pression.

La *pectose* est caractérisée par sa transformation en pectine sous l'influence des acides étendus.

M. Dragendorff fait remarquer que la vasculose de M. Fremy, désignée autrefois sous le nom de matière incrustante, correspond à la substance à laquelle il donne le nom de lignine (voir § 116). Mais, ne pouvant être débarrassée complètement de la matière cellulosique, elle doit être envisagée nécessairement comme un mélange.

Il est plus que probable que la cellulose, préparée par les procédés indiqués, ne

renferme plus que de la *lignine*. Les expériences de Stackmann (1) faites avec des plantes ligninifères, traitées par la soude caustique, les acides étendus et l'eau chlorée ont permis de fixer définitivement la composition de la lignine.

La substance extraite, à l'aide de ces divers réactifs, de matières ligneuses de diverses provenances, présente toujours une composition constante.

Schulze (2) lui avait assigné autrefois les nombres suivants : C = 55,5. — H = 5,8. — O = 38,6.

Les analyses de Stackmann, faites avec de la lignine de dicotylédonées, fournissent les résultats ci-dessous : C = 53,1 à 59,6. — H = 4,4 à 6,3. — O = 38,9. Les nombres qui se rapportent aux bois de chêne, d'aulne, de noyer d'Amérique, et de peuplier concordent avec ceux de Schulze; quant aux résultats obtenus avec les bois d'acajou et de noyer du pays, ils s'en écartent par la présence de matières étrangères.

[La lignine des auteurs renfermait une certaine proportion de matière gommeuse du liber (ligni-gomme), principe nouveau qui n'est bien connu que depuis les derniers travaux de Stackmann. Il résulte des expériences de M. Schuppe, faites sous le direction de M. le professeur Dragendorff que la richesse en ligni-gomme de diverses espèces de bois est de : 3,25 p. 100 pour le peuplier; 3,27 p. 100 pour l'acajou ; 4,56 p. 100 pour le noyer d'Amérique ; 6,32 p. 100 pour le noyer du pays; 6,03 p. 100 pour le chêne ; 7,09 p. 100 pour l'aulne. En tenant compte de ces résultats, on trouve que la proportion de lignine des mêmes matières est, en moyenne, de 17 p. 100. Celle du bois d'acajou seul atteint 20,4 p. 100.

La composition élémentaire de la lignine serait représentée dans ce cas par :

C = 60,56 p. 100. H = 4,66 p. 100. O = 34,80 p. 100.

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux de la catéchine, d'un certain nombre de principes tanniques et des phlobaphènes.

La lignine des conifères présente une composition différente, puisque ces arbres ne renferment pas de ligni-gomme. Le traitement à l'eau chlorée enlève au sapin et au pin 16,1 p. 100 à 17,7 p. 100 de leur poids. Cette perte doit être rapportée presque uniquement à la lignine. Les bois de la plupart des dicotylédonnées, traités de la même manière, fournissent un résultat analogue.]

Des expériences faites par Koroll avec des tissus scléreuchymateux (noisette et noix du Para) ont fourni des résultats analogues. La matière incrustante varierait, d'après cet auteur, dans ces organes, de la manière suivante : C = 51,5 — 54,2 p. 100. — H = 4,8 — 5,7 p. 100. — O = 40,1 — 44,7 p. 100 et constituerait à peu près les 14,3 p. 100 à 15,7 p. 100 de la substance totale. L'orme et le peuplier fournissent pour la composition de la substance incrustante les nombres suivants : C = 53,6 — 54,9. — H = 4,9 à 6,0 p. 100. — O = 40,1 à 40,4; de plus, cet élément entrerait pour 14,5 à 15,8 p. 100 dans la composition du bois. [La partie sclérenchymateuse de l'épisperme de la noix renferme également une substance analogue à la ligni-gomme].

L'écorce de bouleau, traitée par l'eau chlorée perd 11 p. 100 de son poids et la

(1) *Studien über die Zusammensetzung des Holzes. Diss. Dorpat*, 1878.
(2) *Beitr. Z. Kenntn. d. Lignins Rostock*, 1856.

*substance cuticulaire*, obtenue à la suite de cette opération, présente alors une composition entièrement différente C = 72,7 p. 100. — H = 7,8 p. 100. — O = 19,4 p. 100 (voir § 250).

Le tissu parenchymateux du navet et de la racine de chicorée, ainsi que la moelle de sureau ne cèdent, par contre, absolument rien à l'eau chlorée. Pfeil avait obtenu déjà un résultat analogue avec les pommes.

On désignait autrefois sous le nom de *subérine* une matière extractive à peu près analogue à la substance cuticulaire, mais constituée par un mélange de corps gras, de cire, de tannin et d'autres composés (1). La substance en question n'est donc pas un principe défini : malgré les expériences de Siewert, l'étude de la subérine présente encore de nombreuses lacunes. Les seules indications précises se rapportent à son insolubilité dans les dissolvants les plus généralement employés, à sa décomposition sous l'influence d'un certain nombre d'oxydants et à sa faible solubilité dans l'eau de chlore.

L'acide azotique (D = 1,3) l'attaque avec violence. Quand la densité du même acide est de 1,4, l'oxydation est accompagnée d'un phénomène d'ignition.

L'acide chromique agit sur la subérine moins énergiquementque sur la lignine.

Il ne serait pas sans intérêt de rechercher si la subérine fournit ou non les acides cérique et subérique qui constituent des produits de décomposition du liège.

La matière résistante que l'on rencontre dans un certain nombre de champignons est très probablement identique avec la subérine (2).

Vogl et Poulsen (3) ont indiqué un certain nombre de réactions microchimiques relatives à la cutine, la lignine et leurs congénères.

En examinant attentivement la composition des bois de diverses origines, on est frappé d'y trouver une proportion presque toujours la même de lignine et de cellulose, et l'on peut se demander, non sans raison, si ces principes constitutifs y existent isolément ou sous forme de combinaison. Erdmann, par exemple, a essayé de démontrer que les cellules ligneuses sont constituées par un principe spécial, la glycolignose ou glycodrupose. L'acide chlorhydrique étendu dédoublerait cette substance en lignose et en glucose, et l'acide azotique fournirait, outre ces derniers produits de décomposition, de la cellulose.

Bente (4) ne partage pas cette opinion; selon cet auteur, le tissu ligneux des cellules (lignine) fournirait de la pyrocatéchine sous l'influence de la potasse caustique en fusion.

§ 248. — La cellulose ne présente pas toujours la même composition $C^6H^{10}O^5$. D'après Stackmann, celle des conifères répondrait plutôt à la formule

$$5(C^6H^{10}O^5) + H^2O.$$

Korol, d'un autre côté, admet $5(C^6H^{10}O^5) + 2H^2O$ pour la cellulose des tissus

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1868, p. 118. — *Sitz. Ber. d. phys. math k. d. Akad. d. Wiss in Wien*, 1877.

(2) Dragendorff, *Chemisch. Unters. eines an Betula alba vork. Pilzes. Diss. Petersb.*, 1864.

(3) *Zeitsch. d. oesterr. Apoth. Vereins*, 1867, p. 16, 34, 60.

(4) *Ann. d. chem. u. pharm.*, t. CXXXVIII, p. 1. — *Jahrb. f. pharm.*, 1867, p. 9.

parenchymateux et 5 ($C^6H^{10}O^5$) + 3 $H^2O$ pour celle de la majeure partie des dicotylédonées. Ces résultats ont été obtenus en traitant les matières à analyser par l'alcool, l'eau, la soude caustique étendue, l'acide chlorhydrique au 1/4, l'eau chlorée et enfin le mélange oxydant d'acide azotique et de chlorate de potasse.

Par suite du traitement par l'acide sulfurique étendu, il se produit une hydratation de la substance cellulosique, qui aurait pour effet la fixation des molécules d'eau, indiquées dans les formules ci-dessus.

[La cellulose du bois, préparée sans l'intervention d'acide sulfurique, correspond à la formule $C^6H^{10}O^5$, mais celle des tissus parenchymateux, de la pomme par exemple, obtenue dans les mêmes conditions, diffère de la précédente.]*

La cellulose des champignons a pour formule $C^6H^{10}O^5$ (voir § 249).

§ **249.** — La cellulose, extraite des végétaux les plus divers, ne présente pas toujours les mêmes caractères. Ces différences s'expliquent, d'un côté, par la variété de composition des produits et, d'autre part, par l'inégalité de leurs densités.

En effet, la cellulose de presque toutes les plantes phanérogames se dissout dans le réactif de Schweizer (1), et se précipite de nouveau de la solution après traitement par un acide étendu.

La cellulose de la plupart des champignons, au contraire, ne se dissout pas ou ne s'y dissout que très difficilement.

En second lieu, l'acide sulfurique ou le chlorure de zinc sirupeux transforment, dans certains cas, la cellulose en une substance colorable en bleu par l'iode (2), tandis que dans d'autres, il n'en est pas ainsi (3). Il suit de là que le réactif de Schulze, qui fournit des indications précieuses dans les recherches microchimiques, ne peut avoir qu'un valeur secondaire. Enfin la saccharification de la cellulose sous l'influence de l'acide sulfurique ne s'effectue pas toujours avec la même rapidité (4); c'est là un nouveau facteur dont il faut tenir compte dans l'étude des variétés de cellulose, comme l'a démontré M. Masing.

§ **250.** — Il résulte de ce que nous venons de dire que la matière cellulosique ainsi purifiée n'est pas ce que l'on désigne communément sous le nom de *ligneux*, car pour préparer cette dernière substance on procède de la façon suivante : on traite d'abord la matière à analyser par l'eau bouillante additionnée de 1 p. 100 d'acide sulfurique pendant une demi-heure, puis par de la potasse à 1 p. 100; on lave à grande eau, puis à l'alcool et à l'éther. Il est évident que

(1) On prépare le réactif en précipitant une solution étendue de sulfate de cuivre par de la soude caustique, jetant sur filtre, lavant. exprimant entre des doubles de papier buvard et triturant dans un mortier avec quantité suffisante d'ammoniaque à 20 p. 100 jusqu'à dissolution complète.

(2) Préparation du réactif cellulosique de Schulze : dissoudre 25 grammes de chlorure de zinc fondu, 8 grammes d'iodure de potassium dans 8g,5 d'eau et faire dissoudre de l'iode à saturation dans le mélange à froid.

(3) Masing, *Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1870, p. 385.

(4) Payen, *Ann. des sc. nat.*, t. XI, p. 21; t. XIV, p. 88. — Fromberg, *Ann. d. Chem. u. Pharm*,, t. LII, p. 113. — Knop et Schnedermann, *Journ. f. prakt. Chem.*, t. XXXIX, p. 363; t. XL, p. 389. — Kœnig, *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1874, p. 242.

le produit ainsi obtenu doit renfermer encore de la matière gommeuse du liber, de la lignine, de la subérine et même quelques hydrocelluloses (voir §§ 117, 244).

Holdefleiss (1) emploie un appareil spécial pour l'extraction du ligneux.

* [Il dispose une allonge, destinée à recevoir la matière à épuiser, au-dessus d'un ballon dans lequel on peut faire le vide à l'aide d'une trompe. La partie étranglée de l'allonge est bouché par un tampon d'amianthe. Un tube de verre, émanant d'un générateur à vapeur, fixé dans le goulot de l'allonge, passe à travers la matière pulvérisée sur laquelle on a versé préalablement de l'eau bouillante, additionnée d'acide sulfurique étendu. On fait passer la vapeur d'eau dans l'appareil pendant un temps plus ou moins long. Quand l'opération semble terminée, on adapte la trompe au ballon inférieur et l'on retire ainsi le produit de l'extraction; on lave la matière, on la dessèche et l'on procède de la même façon que ci-dessus à son épuisement successif par la potasse caustique étendue, par l'alcool et par l'éther] *.

(1) *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1877, p. 498.

---

## COMPOSITION CENTÉSIMALE DES PRINCIPES CONSTITUTIFS DES VÉGÉTAUX MENTIONNÉS DANS CE TRAITÉ.

| NOMS DES COMPOSÉS. | FORMULES. | C | H | O | N | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Abiétique (acide) | $C^{44}H^{64}N^{5}$ | 78,57 | 9,52 | 11,91 | » | » |
| Absinthine | $C^{40}H^{58}O^{9}$ | 70,38 | 8,50 | 21,12 | » | » |
| Achilléine | $C^{20}H^{38}N^{2}O^{15}$ | 43,84 | 6,96 | 43,84 | 5,12 | » |
| Acétique (acide) | $C^{2}H^{4}O^{2}$ | 40,00 | 6,66 | 53,33 | » | » |
| Aconitine | $C^{33}H^{43}NO^{12}$ | 61,39 | 6,67 | 29,77 | 2,17 | » |
| Aconitique (acide) | $C^{6}H^{6}O^{6}$ | 41,38 | 3,45 | 55,17 | » | » |
| Adansonine | $C^{48}H^{72}O^{33}$ | 48,30 | 5,95 | 45,75 | » | » |
| Albumine | ? | 52,45 | 6,81 | 22,21 | 15,65 | 0,8 |
| | | 53,97 | 7,77 | 23,50 | 15,92 | |
| Alcool éthylique | $C^{2}H^{6}O$ | 52,17 | 13,04 | 34,79 | » | » |
| Alipine | $C^{17}H^{12}O^{6}$ | 65,38 | 3,84 | 30,88 | » | » |
| Alizarine | $C^{14}H^{8}O^{3}$ | 75,00 | 3,57 | 21,44 | » | » |
| Alkanine | $C^{15}H^{14}O^{4}$ | 69,72 | 5,42 | 24,86 | » | » |
| Amanitine | $C^{5}H^{14}NO$ | 57,69 | 13,46 | 15,38 | 13,46 | » |
| Amidon | $C^{6}H^{10}O^{5}$ | 44,44 | 6,17 | 49,39 | » | » |
| Amygdaline | $C^{20}H^{27}NO^{11}$ | 52,51 | 5,91 | 38,52 | 3,06 | » |
| Amyrine | $C^{25}H^{42}O$ | 83,49 | 11,79 | 4,73 | » | » |
| Anacardique (acide) | $C^{44}H^{64}O^{7}$ ? | 75,04 | 9,07 | 15,89 | » | » |
| Anémonine | $C^{15}H^{12}O^{6}$ ? | 62,50 | 4,17 | 33,33 | » | » |
| Anéthol | $C^{10}H^{12}O$ | 81,08 | 8,11 | 10,81 | » | » |
| Angélique (acide) | $C^{5}H^{8}O^{2}$ | 60,00 | 8,00 | 32,00 | » | » |
| Antiarine | $C^{14}H^{20}O^{5}$ | 62,68 | 7,46 | 29,85 | » | » |
| Apiine | $C^{27}H^{32}O^{16}$ | 52,90 | 5,20 | 41,90 | » | » |
| Arabique (acide) | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Arachique (acide) | $C^{20}H^{40}O^{2}$ | 76,92 | 12,82 | 10,26 | » | » |
| Arbutine | $C^{25}H^{34}O^{14}$ | 53,70 | 6,10 | 40,20 | » | » |
| Aribine | $C^{23}H^{20}N^{4}$ | 78,43 | 5,68 | » | 15,89 | » |
| Aricine | $C^{23}H^{26}N^{2}O^{4}$ | 70,05 | 6,59 | 16,25 | 7,11 | » |
| Asclépine | $C^{20}H^{34}O^{3}$ | 74,54 | 10,56 | 14,90 | » | » |
| Asparagine | $C^{4}H^{8}N^{2}O^{3}$ | 36,36 | 6,06 | 36,37 | 21,21 | » |
| Aspidosamine | $C^{22}H^{28}N^{2}O^{2}$ | 75,07 | 7,95 | 9,07 | 7,91 | » |
| Aspidospermatine | $C^{22}H^{28}N^{2}O^{2}$ | 75,07 | 7,95 | 9,07 | 7,91 | » |
| Aspidospermine | $C^{22}H^{30}N^{2}O^{2}$ | 74,57 | 8,48 | 9,04 | 7,91 | » |
| Athamantine | $C^{24}H^{30}O^{7}$ | 66,98 | 6,98 | 26,04 | » | » |
| Athérospermine | $C^{30}H^{40}N^{2}O^{5}$ | 70,87 | 7,87 | 15,75 | 5,51 | » |
| Atropine | $C^{17}H^{23}NO^{3}$ | 70,58 | 7,95 | 16,60 | 4,84 | » |
| Barbaloïne | $C^{17}H^{20}O^{7}$ ? | 60,71 | 5,95 | 33,34 | » | » |
| Bassorine | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Bébérine | $C^{19}H^{21}NO^{3}$ | 73,31 | 6,75 | 15,44 | 4,50 | » |
| Benzoïque (aldéhyde) | $C^{7}H^{6}O$ | 79,24 | 5,65 | 15.11 | » | » |
| Benzoïque (acide) | $C^{7}H^{6}O^{2}$ | 68,85 | 4,92 | 26,23 | » | » |
| Benzohélicine | $C^{20}H^{20}O^{8}$ | 61,86 | 5,15 | 32,99 | » | » |
| Berbérine | $C^{20}H^{17}NO^{4}$ | 71,64 | 5,08 | 19,10 | 4,18 | » |
| Bétaïne | $C^{5}H^{13}NO^{3}$ | 44,44 | 9,63 | 35,55 | 10,37 | » |
| Bétaorcine | $C^{8}H^{10}O^{2}$ | 69,56 | 7,24 | 23,20 | » | » |

| NOMS DES COMPOSÉS. | FORMULES. | C | H | O | N | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Bétuline | $C^{36}H^{60}O^{2}$ | 82,57 | 11,36 | 6,06 | » | » |
| Bixine | $C^{28}H^{34}O^{5}$ | 74,66 | 7,55 | 17,78 | » | » |
| Bohéique (acide) | $C^{7}H^{10}O^{6}$ | 44,21 | 5,26 | 50,53 | » | » |
| Bornéol | $C^{10}H^{18}O$ | 77,92 | 11,69 | 10,39 | » | » |
| Brasiline | $C^{16}H^{14}O^{5}$ | 67,11 | 5,43 | 27,46 | » | » |
| Brucine | $C^{23}H^{26}N^{2}O^{4}$ | 70,00 | 6,64 | 16,26 | 7,10 | » |
| Bryonine | $C^{48}H^{80}O^{19}$ | 60,00 | 8,33 | 31,66 | » | » |
| Bryoïdine | $C^{20}H^{38}O^{3}$ | 73,62 | 11,66 | 14,72 | » | » |
| Butyrique (acide) | $C^{4}H^{8}O^{2}$ | 54,55 | 9,09 | 36,36 | » | » |
| Butylique (alcool) | $C^{4}H^{10}O$ | 64,80 | 13,51 | 21,62 | » | » |
| Caféine | $C^{8}H^{10}N^{4}O^{2}$ | 49,48 | 5,15 | 16,51 | 28,86 | » |
| Cafétannique (acide) | $C^{14}H^{16}O^{7}$ | 56,75 | 5,41 | 37,84 | » | » |
| Caïlcédrine | ? | 64,90 | 7,60 | 27,50 | » | » |
| Caïncine | ? | 58,24 | 7,38 | 34,38 | » | » |
| Callutannique (acide) | $C^{14}H^{14}O^{9}$ ? | 51,53 | 4,30 | 44,17 | » | » |
| Camphre | $C^{10}H^{16}O$ | 78,94 | 10,53 | 10,53 | » | » |
| Caoutchouc | $C^{10}H^{16}$ | 88,24 | 11,76 | » | » | » |
| Caprique (aldéhyde) | $C^{10}H^{20}O$ | 76,92 | 12,82 | 10,26 | » | » |
| Caprique (acide) | $C^{10}H^{20}O^{2}$ | 69,76 | 11,62 | 18,61 | » | » |
| Caproïque (acide) | $C^{6}H^{12}O^{2}$ | 62,07 | 10,35 | 27,58 | » | » |
| Caprylique (alcool) | $C^{8}H^{18}O$ | 73,84 | 13,84 | 12,32 | » | » |
| Caprylique (acide) | $C^{8}H^{16}O^{2}$ | 66,67 | 11,11 | 22,22 | » | » |
| Capaloïne (Aloïne du Cap) | $C^{16}H^{20}O^{7}$ ? | 59,26 | 6,17 | 34,57 | » | » |
| Capsaïcine | $C^{9}H^{14}O^{24}$ | 70,00 | 9,29 | 20,71 | » | » |
| Cardol | $C^{21}H^{30}O^{2}$ ? | 80 25 | 9,55 | 10,20 | » | » |
| Carotine | $C^{18}H^{24}O$ | 84,37 | 9,37 | 6,26 | » | » |
| Carthamine | $C^{14}H^{16}O^{7}$ | 56,75 | 5,40 | 37,85 | » | » |
| Carvol | $C^{10}H^{14}O$ | 80,00 | 9,33 | 10,77 | » | » |
| Caryophylline | $C^{10}H^{16}O$ | 78,94 | 10,53 | 10,53 | » | » |
| Catéchine | $C^{19}H^{18}O^{8}$ | 60,96 | 4,81 | 34,23 | » | » |
| Catechique (acide) | $C^{38}H^{34}O^{15}$ | 62,46 | 4,66 | 32,88 | » | » |
| Cathartomannite | $C^{6}H^{14}O^{6}$ | 39,56 | 7,69 | 52,75 | » | » |
| Cathartique (acide) | ? | 57,57 | 5,12 | 34,96 | 1,50 | 0,85 |
| Cellulose | $C^{6}H^{10}O^{5}$ | 44,44 | 6,17 | 49,39 | » | » |
| Cérique (acide) | ? | 64,23 | 8,77 | 27,00 | » | » |
| Cérotique (acide) | $C^{27}H^{54}O^{2}$ | 79,02 | 13,17 | 7,81 | » | » |
| Cérotylique (alcool) | $C^{27}H^{56}O$ | 81,81 | 14,14 | 4,05 | » | » |
| Cétrarique (acide) | $C^{18}H^{16}O^{8}$ | 60,00 | 4,44 | 35,56 | » | » |
| Cétylique (alcool) | $C^{16}H^{34}O$ | 78,68 | 13,95 | 7,37 | » | » |
| Chélidonine | $C^{19}H^{17}N^{3}O^{3}$ | 68,06 | 5,08 | 14,32 | 12,54 | » |
| Chélidonique (acide) | $C^{7}H^{4}O^{6}$ | 45,65 | 2,17 | 52,24 | » | » |
| Chlorogénine | $C^{21}H^{20}NO^{4}H^{2}O$ | 65,97 | 5,75 | 20,95 | 7,33 | » |
| Chlorophyllane | ? | 73,40 | 9,70 | 9,57 | 5,62 | » |
| Cholestérine | $C^{30}H^{52}O$ | 84,11 | 12,15 | 3,74 | » | » |
| Choline | $C^{5}H^{15}NO^{2}$ | 49,59 | 12,39 | 26,44 | 11,57 | » |
| Chrysarobine | $C^{30}H^{26}O^{7}$ | 72,31 | 5,22 | 22,47 | » | » |
| Chrysorhamnine | $C^{23}H^{22}O^{11}$ | 58,23 | 4,64 | 37,13 | » | » |
| Chrysophanique (acide) | $C^{15}H^{10}O^{4}$ | 70,87 | 3,94 | 25,19 | » | » |
| Chrysopicrine | $C^{19}H^{14}O^{5}$ ? | 70,81 | 4,35 | 24,84 | » | » |
| Cinchonine, cinchonidine | $C^{19}H^{22}N^{2}O$ | 77,55 | 7,48 | 5,44 | 9,53 | » |
| Cinnaméine | $C^{16}H^{14}O^{2}$ | 80,67 | 5,88 | 13,45 | » | » |
| Cinnamique (aldéhyde) | $C^{9}H^{8}O$ | 81,81 | 6,06 | 12,13 | » | » |

| NOMS DES COMPOSÉS. | FORMULES. | C | H | O | N | O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cinnamique (acide) | $C^{9}H^{8}O^{2}$ | 72,97 | 5,41 | 21,62 | » | » |
| Citrique (acide) | $C^{6}H^{8}O^{7}$ | 37,50 | 4,17 | 58,33 | » | » |
| Cnicine | $C^{42}H^{56}O^{15}$ ? | 63,00 | 7,00 | 30,00 | » | » |
| Cocaïne | $C^{16}H^{19}NO^{8}$ | 66,44 | 6,57 | 22,15 | 4,84 | » |
| Codéine | $C^{18}H^{21}NO^{3}$ | 72,24 | 7,02 | 16,06 | 4,68 | » |
| Colchicéine | $C^{17}H^{21}NO^{5}$ | 63,44 | 6,58 | 25,20 | 4,38 | » |
| Colchicine | $C^{17}H^{23}NO^{6}$ | 60,53 | 6,82 | 28,50 | 4,15 | » |
| Colocynthine | $C^{56}H^{84}O^{23}$ ? | 59,78 | 7,47 | 32,75 | » | » |
| Columbine | $C^{21}H^{22}O^{7}$ | 65,28 | 5,69 | 29,03 | » | » |
| Conessine (Wrightine) | ? | 78,30 | 11,20 | ? | ? | » |
| Conglutine | ? | 50,24 | 6,81 | 24,13 | 18,37 | 0,45 |
| Coniférine | $C^{16}H^{22}O^{8}$ | 56,14 | 6,43 | 37,43 | » | » |
| Coniine | $C^{8}H^{15}N$ | 76,81 | 12,00 | » | 11,20 | » |
| Convallamarine | $C^{23}H^{44}O^{12}$ | 53,91 | 8,59 | 37,50 | » | » |
| Convallarine | $C^{34}H^{62}O^{11}$ | 63,16 | 9,60 | 27,24 | » | » |
| Convolvuline | $C^{31}H^{50}O^{16}$ | 54,87 | 7,37 | 37,76 | » | » |
| Conhydrine | $C^{8}H^{17}NO$ | 67,12 | 11,89 | 11,19 | 9,79 | » |
| Coriamyrtine | $C^{20}H^{24}O^{7}$ | 63,86 | 6,38 | 29,76 | » | » |
| Cotoïne | $C^{22}H^{18}O^{6}$ | 69,84 | 4,76 | 25,39 | » | » |
| Crocine | $C^{48}H^{60}O^{18}$ | 62,33 | 6,49 | 31,17 | » | » |
| Crotique (acide) | $C^{4}H^{6}O^{2}$ | 55,81 | 6,99 | 37,20 | » | » |
| Cubébine | $C^{10}H^{10}O^{3}$ | 67,42 | 5,62 | 26,96 | » | » |
| Coumarine | $C^{9}H^{6}O^{2}$ | 73,97 | 4,11 | 21,92 | » | » |
| Curaçao-aloïne | $C^{15}H^{17}O^{7}$ | 58,22 | 5,50 | 36,28 | » | » |
| Curarine | $C^{18}H^{35}N$ ? | 81,51 | 13,21 | » | 5,28 | » |
| Curcumine | $C^{14}H^{14}O^{4}$ | 68,30 | 5,63 | 26,07 | » | » |
| Cusconine | $C^{23}H^{26}N^{2}O^{4}$ | 70,05 | 6,59 | 16,25 | 7,11 | » |
| Cyanhydrique (acide) | CNH | 44,44 | 3,70 | » | 51,85 | » |
| Cyclamine | $C^{20}H^{34}O^{10}$ | 55,29 | 7,83 | 36,87 | » | » |
| Cyclopine | $C^{14}H^{18}O^{12}$ | 44,44 | 4,76 | 51,80 | » | » |
| Cytisine | $C^{20}H^{27}N^{3}O$ | 73,85 | 8,31 | 4,92 | 12,92 | » |
| Daphnine | $C^{31}H^{34}O^{19}$ | 52,39 | 4,78 | 42,83 | » | » |
| Datiscine | $C^{21}H^{22}O^{12}$ | 54,08 | 4,72 | 41,20 | » | » |
| Delphinine | $C^{22}H^{35}NO^{6}$ | 64,55 | 8,66 | 23,47 | 3,42 | » |
| Delphinoïdine | $C^{42}H^{68}N^{2}O^{7}$ | 70,90 | 9,50 | 15,60 | 3,90 | » |
| Dextrine | $C^{6}H^{10}O^{5}$ | 44,44 | 6,17 | 49,39 | » | » |
| Digitaline | $C^{5}H^{8}O^{2}$ ? | 59,95 | 8,05 | 32,00 | » | » |
| Digitonine | $C^{31}H^{52}O^{17}$ ? | 53,21 | 7,60 | 39,19 | » | » |
| Digitoxine | $C^{21}H^{32}O^{7}$ | 63,60 | 8,50 | 27,90 | » | » |
| Ditaïne | $C^{22}H^{30}N^{2}O^{4}$ | 68,39 | 7,77 | 16,58 | 7,25 | » |
| Dulcamarine | $C^{22}H^{34}O^{10}$ | 57,64 | 7,42 | 34,94 | » | » |
| Dulcite | $C^{6}H^{14}O^{6}$ | 39,56 | 7,69 | 52,75 | » | » |
| Écorce de chêne (tannin de l') | $C^{28}H^{16}O^{16}$ | 53,85 | 5,13 | 41,02 | » | » |
| Elatérine | $C^{20}H^{28}O^{5}$ | 68,96 | 8,04 | 23,00 | » | » |
| Ellagotannique (acide) | $C^{14}H^{10}O^{10}$ | 49,69 | 3,16 | 47,25 | » | » |
| Ellagique (acide) | $C^{14}H^{6}O^{8}$ | 55,63 | 1,99 | 42,38 | » | » |
| Emodine | $C^{15}H^{10}O^{5}$ | 66,67 | 3,70 | 30,63 | » | » |
| Emulsine | ? | 48,78 | 7,73 | 24,67 | 18,82 | ? |
| Ericoline | $C^{26}H^{39}O^{3}$ | 82,46 | 5 89 | 11,65 | » | » |
| Erythrite | $C^{4}H^{10}O^{4}$ | 39,34 | 8,20 | 52,46 | » | » |
| Erythrocentaurine | $C^{27}H^{24}O^{8}$ | 68,07 | 5,04 | 26,89 | » | » |
| Esculine | $C^{21}H^{24}O^{13}$ | 52,07 | 4,96 | 42,97 | » | » |

| NOMS DES COMPOSÉS. | FORMULES. | C | H | O | N | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eugénine | $C^{10}H^{12}O^{2}$ | 73,17 | 7,32 | 19,51 | » | » |
| Eugénol | $C^{10}H^{12}O^{2}$ | 73,17 | 7,32 | 19,51 | » | » |
| Euphorbone | $C^{15}H^{24}O$ | 81,82 | 11,04 | 7,14 | » | » |
| Evernique (acide) | $C^{17}H^{16}O^{7}$ | 61,44 | 4,82 | 33,74 | » | » |
| Everninique (acide) | $C^{9}H^{10}O^{4}$ | 59,34 | 5,49 | 35,17 | » | » |
| Férulique (acide) | $C^{10}H^{10}O^{4}$ | 61,23 | 6,12 | 32,65 | » | » |
| Filicine | $C^{26}H^{30}O^{9}$ | 64,20 | 6,17 | 29,63 | » | » |
| Frangulique (acide) | $C^{16}H^{12}O^{5}$ | 67,60 | 4,20 | 38,20 | » | » |
| Fraxine | $C^{54}H^{62}O^{35}$ | 51,02 | 4,89 | 44,89 | » | » |
| Fruits (sucre de) | $C^{6}H^{12}O^{6}$ | 40,00 | 6,66 | 53,33 | » | » |
| Fumarique (acide) | $C^{4}H^{4}O^{4}$ | 41,38 | 3,45 | 55,17 | » | » |
| Galactose | $C^{6}H^{12}O^{6}$ | 40,00 | 6,66 | 53,33 | » | » |
| Galangine | $C^{15}H^{10}O^{5}$ | 66,66 | 3,72 | 29,64 | » | » |
| Gallitannique (acide) | $C^{7}H^{8}O^{5}$ ? | 48,84 | 4,65 | 46,51 | » | » |
| Gallique (acide) | $C^{7}H^{6}O^{5}$ | 49,49 | 3,65 | 46,86 | » | » |
| Gardénine | $C^{14}H^{12}O^{6}$ | 60,85 | 4,75 | 34,40 | » | » |
| Gelsémine | $C^{11}H^{19}NO^{2}$ | 67,00 | 9,64 | 16,30 | 7,10 | » |
| Gentisine | $C^{14}H^{10}O^{5}$ | 65,11 | 3,87 | 31,02 | » | » |
| Gliadine | ? | 52,60 | 7,00 | 21,49 | 18,06 | 0,85 |
| Globularine | $C^{30}H^{44}O^{14}$ | 57,32 | 7,01 | 35,67 | » | » |
| Glutencaséine | ? | 51,00 | 6,70 | 23,40 | 16,10 | 0,80 |
| Glycérine | $C^{3}H^{8}O^{3}$ | 39,13 | 8,70 | 52,17 | » | » |
| Glycolique (acide) | $C^{2}H^{4}O^{3}$ | 31,58 | 5,26 | 63,16 | » | » |
| Glycyrrhizique (acide) | $C^{44}H^{63}NO^{18}$ | 59,12 | 7,05 | 32,66 | 1,17 | » |
| Gratioline | $C^{20}H^{34}O^{7}$ | 62,17 | 8,81 | 29,02 | » | » |
| Groenhartine | $C^{30}H^{26}O^{6}$ ? | 74,60 | 5,30 | 21,10 | » | » |
| Gyrophorique (acide) | $C^{36}H^{36}O^{15}$ | 60,81 | 4,90 | 34,29 | » | » |
| Haematoxyline | $C^{16}H^{14}O^{6}$ | 63,57 | 4,63 | 31,79 | » | » |
| Harmaline | $C^{13}H^{14}N^{2}O$ | 72,90 | 6,54 | 7,48 | 13,08 | » |
| Harmine | $C^{13}H^{12}N^{2}O$ | 73,58 | 5,67 | 7,54 | 13,21 | » |
| Hédérique (acide) | $C^{15}H^{26}O^{4}$ | 66,66 | 9,63 | 23,71 | » | » |
| Hélénine | $C^{21}H^{28}O^{3}$ | 76,83 | 8,53 | 14,64 | » | » |
| Helléboréine | $C^{26}H^{44}O^{15}$ | 52 35 | 7,38 | 40,27 | » | » |
| Helléborine | $C^{36}H^{42}O^{6}$ | 75,78 | 7,37 | 16,85 | » | » |
| Heptylique (alcool) | $C^{7}H^{16}O$ | 72,41 | 13,79 | 13,79 | » | » |
| Hespéridine | $C^{22}H^{26}O^{12}$ | 54,77 | 5,39 | 39,84 | » | » |
| Hydrocarotine | $C^{18}H^{30}O$ | 82,44 | 11,41 | 6,15 | » | » |
| Hydroquinone | $C^{6}H^{6}O^{2}$ | 65,45 | 5,16 | 29,09 | » | » |
| Hyoscine | $C^{17}H^{23}NO^{3}$ | 70,58 | 7,95 | 16,16 | 4,84 | » |
| Hyoscyamine | $C^{17}H^{23}NO^{3}$ | 70,58 | 7,95 | 16,60 | 4,84 | » |
| Hypoquebrachine | $C^{21}H^{26}N^{2}O^{2}$ | 74,55 | 7,69 | 9,47 | 8,28 | » |
| Indican | $C^{52}H^{62}N^{2}O^{34}$ ? | 49,60 | 4,92 | 43,26 | 2,22 | » |
| Indigo (bleu d') | $C^{8}H^{5}NO$ | 73,28 | 3,82 | 12,22 | 10,68 | » |
| Inosite | $C^{6}H^{12}O^{6}$ | 40,00 | 6,66 | 53,34 | » | » |
| Inuline | $C^{6}H^{10}O^{5}$ | 44,44 | 6,17 | 49,39 | » | » |
| Ipécacuanhatannique (acide) | $C^{14}H^{18}O^{7}$ ? | 56,37 | 6,04 | 37,59 | » | » |
| Isodulcite | $C^{6}H^{14}O^{6}$ | 39,56 | 7,69 | 52,75 | » | » |
| Jalapine | $C^{34}H^{56}O^{16}$ | 56,66 | 7,77 | 35,57 | » | » |
| Jervine | $C^{27}H^{47}N^{2}O^{8}$ | 61,03 | 8,56 | 25,27 | 5,14 | » |
| Kaempferide | $C^{16}H^{12}O^{6}$ | 64,00 | 4,00 | 32,00 | » | » |
| Kinotannique (acide) | ? | 60,60 | 5,09 | 34,31 | » | » |
| Kino (rouge de) | ? | 63,20 | 4,03 | 32,77 | » | » |

| NOMS DES COMPOSÉS. | FORMULES. | C | H | O | N | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kosine. . . . . . . . . . . . . | $C^{31}H^{38}O^{10}$ | 65,26 | 6,66 | 28,07 | » | » |
| Lactique (acide). . . . . . . . | $C^{3}H^{6}O^{3}$ | 40,00 | 6,66 | 53,34 | » | » |
| Lactose. . . . . . . . . . . . | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Lactucérine. . . . . . . . . . | $C^{30}H^{48}O^{2}$ | 81,81 | 11,04 | 7,14 | » | » |
| Laserpitine. . . . . . . . . . | $C^{15}H^{22}O^{4}$ | 67,67 | 8,27 | 24,06 | » | » |
| Laurocérasine. . . . . . . . . | $C^{40}H^{53}NO^{23}$ | 52,47 | 5,79 | 40,23 | 1,53 | » |
| Laurostéarique (acide). . . . . | $C^{12}H^{24}O^{2}$ | 72,09 | 12,04 | 15,87 | » | » |
| Lécanorique (acide). . . . . . | $C^{16}H^{14}O^{7}$ | 60,37 | 4,40 | 35,23 | » | » |
| Léditannique (acide). . . . . . | $C^{15}H^{20}O^{8}$ | 55,02 | 6,07 | 38,91 | » | » |
| Légumine. . . . . . . . . . . | ? | 51,47 | 7,02 | 24,29 | 16,82 | 0,40 |
| Lévuline. . . . . . . . . . . . | $C^{6}H^{10}O^{5}$ | 44,44 | 6,17 | 49,39 | » | » |
| Leucine. . . . . . . . . . . . | $C^{6}H^{13}NO^{2}$ | 54,96 | 9,92 | 24,43 | 10,69 | » |
| Lichenine. . . . . . . . . . . | $C^{6}H^{10}O^{5}$ | 44,44 | 6,17 | 49,39 | » | » |
| Lignine. . . . . . . . . . . . | » | » | » | » | » | » |
| Limonine.. . . . . . . . . . . | $C^{26}H^{30}O^{8}$ | 66,38 | 6,48 | 27,23 | » | » |
| Linine. . . . . . . . . . . . . | ? | 62,92 | 4,72 | 32,36 | » | » |
| Lupinine. . . . . . . . . . . . | $C^{29}H^{32}O^{16}$ | 54,63 | 5,47 | 39,90 | » | » |
| Lutéoline.. . . . . . . . . . . | $C^{12}H^{8}O^{5}$ | 62,07 | 3,45 | 34,48 | » | » |
| Maclurine. . . . . . . . . . . | $C^{15}H^{12}O^{8}$ | 56,25 | 3,75 | 40,00 | » | » |
| Maléique (acide). . . . . . . . | $C^{4}H^{4}O^{4}$ | 41,38 | 3,45 | 55,17 | » | » |
| Malique (acide). . . . . . . . | $C^{4}H^{6}O^{5}$ | 35,82 | 4,48 | 59,70 | » | » |
| Maltose. . . . . . . . . . . . | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Manacine. . . . . . . . . . . | ? | 53,07 | 7,15 | 22,88 | 16,90 | » |
| Mannite. . . . . . . . . . . . | $C^{6}H^{14}O^{6}$ | 39,56 | 7,69 | 52,75 | » | » |
| Méconique (acide). . . . . . . | $C^{7}H^{4}O^{7}$ | 42,00 | 2,00 | 56,00 | » | » |
| Méconine. . . . . . . . . . . | $C^{10}H^{10}O^{4}$ | 61,85 | 5,15 | 33,00 | » | » |
| Mélanthine. . . . . . . . . . . | $C^{20}H^{33}O^{7}$ | 62,40 | 9,00 | 28,60 | » | » |
| Mélézitose. . . . . . . . . . . | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Melissylique (alcool). . . . . . | $C^{30}H^{62}O$ | 82,19 | 14,15 | 3,66 | » | » |
| Mélitose. . . . . . . . . . . . | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Ménispermine. . . . . . . . . | $C^{18}H^{24}N^{2}O^{2}$ ? | 72,00 | 8,00 | 10,65 | 9,35 | » |
| Menthol. . . . . . . . . . . . | $C^{10}H^{20}O$ | 76,93 | 12,82 | 10,25 | » | » |
| Ményanthine. . . . . . . . . . | $C^{22}H^{36}O^{11}$ | 55,46 | 7,56 | 36,98 | » | » |
| Métagummique (acide). . . . | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Méthylique (alcool). . . . . . | $CH^{4}O$ | 37,50 | 12,50 | 50,00 | » | » |
| Méthylamine. . . . . . . . . . | $CH^{5}N$ | 38,71 | 16,13 | » | 45,17 | » |
| Méthylconiine. . . . . . . . . | $C^{9}H^{17}N$ | 77,69 | 12,23 | » | 10,07 | » |
| Méthysticine. . . . . . . . . . | ? | 65,85 | 5,64 | 28,51 | » | » |
| Mongumique (acide). . . . . . | $C^{12}H^{10}O^{4}$ | 66,00 | 4,60 | 29,30 | » | » |
| Morphine. . . . . . . . . . . | $C^{18}H^{19}NO^{3}$ | 71,58 | 6,67 | 16,84 | 4,91 | » |
| Morine. . . . . . . . . . . . . | $C^{15}H^{10}O^{7}$ | 59,61 | 3,31 | 37,08 | » | » |
| Moschatine. . . . . . . . . . | $C^{21}H^{27}NO^{7}$ ? | 68,22 | 6,66 | 27,65 | 3,45 | » |
| Mucedine. . . . . . . . . . . | ? | 54,11 | 6,90 | 21,48 | 16,63 | 0,88 |
| Muscarine. . . . . . . . . . . | $C^{5}H^{13}NO^{2}$ | 50,42 | 10,92 | 26,89 | 11,77 | » |
| Mycose. . . . . . . . . . . . | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Myristique (acide). . . . . . . | $C^{14}H^{28}O^{2}$ | 73,68 | 12,28 | 14,04 | » | » |
| Myronique (acide). . . . . . . | $C^{10}H^{19}NS^{2}O^{10}$ | 31,83 | 5,04 | 42,42 | 3,72 | 16,99 |
| Narcéine.. . . . . . . . . . . | $C^{23}H^{29}NO^{9}$ | 59,63 | 6,28 | 31,09 | 3,02 | » |
| Narcotine. . . . . . . . . . . | $C^{22}H^{23}NO^{7}$ | 63,92 | 5,57 | 27,12 | 3,39 | » |
| Naringine. . . . . . . . . . . | $C^{23}H^{26}O^{12}$ | 55,60 | 5,60 | 38,80 | » | » |
| Natalaloïne. . . . . . . . . . | $C^{16}H^{19}O^{7}$ ? | 59,44 | 5,88 | 34,68 | » | » |
| Népaline.. . . . . . . . . . . | $C^{36}H^{49}NO^{12}$ | 63,09 | 7,47 | 27,32 | 2,12 | » |

| NOMS DES COMPOSÉS. | FORMULES. | C | H | O | N | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nicotine | $C^{10}H^{14}N^{2}$ | 74,08 | 8,64 | » | 17,28 | » |
| Nucite | $C^{6}H^{12}O^{6}$ | 40,00 | 6,66 | 53,33 | » | » |
| Nupharine | $C^{18}H^{24}N^{2}O^{2}$ | 72,59 | 8,59 | 8,31 | 10,51 | » |
| Nymphéatannique (acide) | » | » | » | » | » | » |
| Oenanthique (acide) | $C^{7}H^{14}O^{2}$ | 64,12 | 11,44 | 24,44 | » | » |
| Oléique (acide) | $C^{18}H^{34}O^{2}$ | 76,59 | 12,06 | 11,35 | » | » |
| Ombelliférone | $C^{9}H^{6}O^{3}$ | 66,66 | 3,71 | 29,63 | » | » |
| Ononine | $C^{30}H^{34}O^{13}$ | 59,80 | 5,64 | 34,56 | » | » |
| Orcine | $C^{7}H^{8}O^{2}$ | 67,76 | 6,45 | 25,81 | » | » |
| Orsellique (acide) | $C^{8}H^{8}O^{4}$ | 57,15 | 4,76 | 38,09 | » | » |
| Ostruthine | $C^{14}H^{17}O^{2}$ ? | 77,07 | 7,95 | 14,98 | » | » |
| Oxalique (acide) | $C^{2}H^{2}O^{4}$ | 26,66 | 2,22 | 71,11 | 4,42 | » |
| Oxyacanthine | $C^{32}H^{46}N^{2}O^{11}$ | 60,57 | 7,26 | 27,76 | » | » |
| Paeoniofluorescine | $C^{12}H^{10}O^{2} + H^{2}O$ | 71,38 | 5,89 | 24,73 | » | » |
| Palmitique (acide) | $C^{16}H^{32}O^{2}$ | 75,00 | 12,50 | 12,50 | 4,13 | » |
| Papavérine | $C^{20}H^{21}NO^{4}$ | 70,79 | 6,20 | 18,88 | » | » |
| Pararabine | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Parellique (acide) | $C^{9}H^{6}O^{4}$ | 60,67 | 3,37 | 35,96 | » | » |
| Paracotoïne | $C^{19}H^{12}O^{6}$ | 67,85 | 3,57 | 28,58 | 11,02 | » |
| Paricine | $C^{16}H^{18}N^{2}O$ | 75,59 | 7,09 | 6,29 | » | » |
| Paridine | $C^{16}H^{28}O^{7}$ | 57,83 | 8,43 | 33,74 | » | » |
| Parilline | $C^{14}H^{24}O^{2}$ | 60,40 | 9,00 | 30,60 | 8,86 | » |
| Paytine | $C^{21}H^{20}N^{2}O$ | 79,74 | 6,33 | 5,06 | » | » |
| Peucédanine | $C^{12}H^{12}O^{3}$ | 70,58 | 5,88 | 23,54 | » | » |
| Philyrine | $C^{27}H^{34}O^{11}$ | 60,67 | 6,37 | 32,96 | » | » |
| Phlorizine | $C^{21}H^{24}O^{10}$ | 56,15 | 5,81 | 38,04 | » | » |
| Phloroglucine | $C^{6}H^{6}O^{3}$ | 57,13 | 4,76 | 38,11 | » | » |
| Physaline | $C^{14}H^{16}O^{5}$ | 63,64 | 6,06 | 30,30 | 15,27 | » |
| Physostigmine | $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}$ | 65,49 | 7,64 | 11,60 | » | » |
| Phytostérine | $C^{26}H^{44}O$ | 83,87 | 11,83 | 4,30 | » | » |
| Picropodophylline | ? | 67,71 | 5,88 | 26,41 | 8,56 | » |
| Picroroccelline | $C^{27}N^{29}N^{3}O^{5}$ | 68,08 | 6,31 | 17,05 | » | » |
| Picrotoxine | $C^{12}H^{14}O^{5}$ | 60,50 | 5,88 | 33,62 | 13,02 | » |
| Pilocarpine | $C^{23}H^{34}N^{4}O^{4}$ | 64,18 | 7,91 | 14,89 | » | » |
| Pimarique (acide) | $C^{20}H^{30}O^{2}$ | 79,47 | 9,93 | 10,59 | » | » |
| Pinipicrine | $C^{22}H^{36}O^{11}$ | 55,46 | 7,56 | 36,98 | » | » |
| Pinite | $C^{6}H^{12}O^{5}$ | 43,90 | 7,20 | 48,90 | 4,91 | » |
| Pipérine | $C^{17}H^{19}NO^{3}$ | 71,58 | 6,67 | 16,84 | » | » |
| Pipitzahoïque (acide) | $C^{15}H^{20}O^{3}$ | 72,58 | 8,06 | 19,36 | » | » |
| Populine | $C^{20}H^{26}O^{10}$ | 56,34 | 6,10 | 37,56 | » | » |
| Propionique (acide) | $C^{3}H^{6}O^{2}$ | 48,65 | 8,11 | 43,24 | » | » |
| Propylique (alcool) | $C^{3}H^{8}O$ | 60,00 | 13,33 | 26,66 | » | » |
| Protocatéchique (acide) | $C^{7}H^{6}O^{4}$ | 54,54 | 3,90 | 41,56 | » | » |
| Purpurine | $C^{14}H^{8}O^{5}$ | 65,62 | 3,13 | 31,25 | » | » |
| Pyrocatéchine | $C^{6}H^{6}O^{2}$ | 65,45 | 5,46 | 29,09 | » | » |
| Pyrogallique (acide) | $C^{6}H^{6}O^{3}$ | 57,13 | 4,76 | 38,11 | » | » |
| Quassine | $C^{31}H^{42}O^{9}$ | 66,90 | 7,44 | 25,66 | 7,72 | » |
| Québrachine | $C^{21}H^{26}N^{2}O^{3}$ | 71,21 | 7,53 | 13,54 | » | » |
| Quercétine | $C^{24}H^{16}O^{11}$ | 60,00 | 3,33 | 36,67 | » | » |
| Quercite | $C^{6}H^{12}O^{5}$ | 43,90 | 7,20 | 48,90 | » | » |
| Quercitrin | $C^{36}H^{38}O^{20}$ | 54,27 | 5,11 | 40,62 | » | » |
| Quinotannique (acide) | $C^{42}H^{60}O^{35}$ ? | 44,84 | 5,33 | 49,83 | » | » |

| NOMS DES COMPOSÉS. | FORMULES. | C | H | O | N | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quinamine. . . . . . . . . . . . | $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$ | 73,08 | 7,69 | 10,25 | 8,98 | » |
| Quinique (rouge). . . . . . . | $C^{12}H^{14}O^{7}$ ? | 53,33 | 5,19 | 41,48 | » | » |
| Quinique (acide). . . . . . . . | $C^{7}H^{12}O^{6}$ | 43,75 | 6,30 | 50,19 | » | » |
| Quinine et Conchinine. . . . . | $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$ | 75,02 | 6,66 | 10,43 | 8,64 | » |
| Quinovique (tannin). . . . . . | $C^{28}H^{38}O^{17}$ | 52,01 | 5,88 | 42,11 | » | » |
| Quinovique (rouge). . . . . . | $C^{12}H^{12}O^{5}$ | 61,01 | 5,15 | 33,64 | » | » |
| Ratanhiatannique (acide). . . | $C^{20}H^{20}O^{9}$ | 59,40 | 4,95 | 35,65 | » | » |
| Ratanhia (rouge de). . . . . . | $C^{20}H^{18}O^{8}$ | 62,17 | 4,81 | 33,02 | » | » |
| Résorcine. . . . . . . . . . . | $C^{6}H^{6}O^{2}$ | 65,45 | 5,16 | 29,09 | » | » |
| Rhinacanthine. . . . . . . . . | $C^{14}H^{18}O^{4}$ ? | 67,20 | 7,20 | 25,40 | » | » |
| Rhoeadine. . . . . . . . . . . | $C^{21}H^{21}NO^{6}$ | 65,79 | 5,48 | 25,08 | 3,65 | » |
| Ricinoléique (acide). . . . . . | $C^{18}H^{34}O^{3}$ | 72,48 | 11,41 | 16,11 | » | » |
| Roccellique (acide). . . . . . | $C^{17}H^{32}O^{4}$ | 68,00 | 10,66 | 21,34 | » | » |
| Rottlérine. . . . . . . . . . . | $C^{20}H^{34}O^{4}$ | 71,00 | 10,05 | 18,95 | » | » |
| Rubérythrique (acide). . . . . | $C^{56}H^{62}O^{31}$ | 54,64 | 5,04 | 40,32 | » | » |
| Rubian. . . . . . . . . . . . | $C^{56}H^{68}O^{30}$ ? | 55,08 | 5,57 | 39,35 | » | » |
| Rubichlorique (acide). . . . . | $C^{14}H^{16}O^{9}$ ? | 51,22 | 4,88 | 43,90 | » | » |
| Rutine (Robinine ?). . . . . . | ? | 52,66 | 5,02 | 42,32 | » | » |
| Sabadilline. . . . . . . . . . | $C^{41}H^{66}N^{2}O^{13}$ ? | 61,29 | 8,85 | 26,40 | 3,46 | » |
| Sabatrine. . . . . . . . . . . | $C^{51}H^{86}N^{2}O^{17}$ | 61,69 | 8,78 | 26,76 | 2,77 | » |
| Saccharose. . . . . . . . . . | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Salicine. . . . . . . . . . . . | $C^{13}H^{18}O^{7}$ | 54,54 | 6,29 | 39,17 | » | » |
| Salicyleux (acide). . . . . . . | $C^{7}H^{6}O^{2}$ | 68,85 | 4,92 | 26,23 | » | » |
| Salicylique (acide) . . . . . . | $C^{7}H^{6}O^{3}$ | 60,87 | 4,42 | 34,78 | » | » |
| Sanguinarine. . . . . . . . . | $C^{19}H^{17}NO^{4}$ | 70,59 | 5,26 | 19,82 | 4,33 | » |
| Santaline. . . . . . . . . . . | $C^{15}H^{14}O^{5}$ ? | 65,69 | 5,11 | 29,20 | » | » |
| Santonine. . . . . . . . . . . | $C^{15}H^{18}O^{3}$ | 73,17 | 7,32 | 19,51 | » | » |
| Saponine. . . . . . . . . . . | $C^{52}H^{86}O^{28}$ ? | 55,40 | 7,60 | 36,90 | » | » |
| Scléromucine. . . . . . . . . | ? | 29,67 | 6,44 | ? | 6,41 | (26,8 p. 100 Asche) |
| Scléroxanthine. . . . . . . . . | $C^{10}H^{10}O^{4}$ | 61,80 | 5,10 | 32,00 | » | » |
| Sclérotinique (acide). . . . . | ? | 40,00 | 5,20 | 50,60 | 4,20 | » |
| Scoparine. . . . . . . . . . . | $C^{21}H^{22}O^{5}$ ? | 58,06 | 5,06 | 36,87 | » | » |
| Sinalbine. . . . . . . . . . . | $C^{30}H^{44}N^{2}S^{2}O^{18}$ | 47,87 | 5,85 | 34,05 | 3,72 | 8,51 |
| Sinapine (sulfocyanate). . . . | $C^{17}H^{24}N^{2}SO^{5}$ | 55,43 | 6,53 | 21,74 | 7,61 | 8,69 |
| Sinistrine. . . . . . . . . . . | $C^{6}H^{10}O^{5}$ | 44,44 | 6,17 | 49,39 | » | » |
| Socotora-aloïne. . . . . . . . | $C^{16}H^{18}O^{7}$ | 59,63 | 5,59 | 34,78 | » | » |
| Solanine. . . . . . . . . . . | $C^{42}H^{87}NO^{15}$ | 60,66 | 8,78 | 28,88 | 1,68 | » |
| Sophorine. . . . . . . . . . . | ? | 52,66 | 5,02 | 42,32 | » | » |
| Sorbine. . . . . . . . . . . . | $C^{6}H^{12}O^{6}$ | 40,00 | 6,66 | 53,34 | » | » |
| Spartéine. . . . . . . . . . . | $C^{8}H^{13}N$ | 78,05 | 10,57 | » | 11,38 | » |
| Staphisagrine. . . . . . . . . | $C^{22}H^{32}NO^{5}$ | 67,50 | 8,40 | 20,50 | 3,60 | » |
| Stéarique (acide). . . . . . . | $C^{18}H^{36}O^{2}$ | 76,06 | 12,68 | 11,26 | » | » |
| Strychnine. . . . . . . . . . . | $C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}$ | 77,24 | 6,54 | 7,30 | 8,92 | » |
| Styracine. . . . . . . . . . . | $C^{18}H^{16}O^{2}$ | 81,82 | 6,06 | 12,12 | » | » |
| Styrol. . . . . . . . . . . . . | $C^{8}H^{8}$ | 92,31 | 7,69 | » | » | » |
| Succinique (acide). . . . . . . | $C^{4}H^{6}O^{4}$ | 40,68 | 5,09 | 54,23 | » | » |
| Syringine. . . . . . . . . . . | $C^{19}H^{28}O^{5}$ | 54,81 | 6,73 | 38,46 | » | » |
| Tannaspidique (acide). . . . . | $C^{26}H^{28}O^{11}$ | 60,46 | 5,42 | 34,12 | » | » |
| Tannin. . . . . . . . . . . . . | $C^{27}H^{22}O^{17}$ | 52,42 | 3,56 | 44,02 | » | » |
| Tartrique (acide). . . . . . . | $C^{4}H^{6}O^{6}$ | 32,00 | 4,00 | 64,00 | » | » |
| Terpènes . . . . . . . . . . . | $C^{10}H^{16}$, $C^{15}H^{24}$, $C^{20}H^{32}$ | 88,23 | 11,77 | » | » | » |
| Thébaïne. . . . . . . . . . . | $C^{19}H^{21}NO^{3}$ | 73,31 | 6,75 | 15,44 | 4,50 | » |

| NOMS DES COMPOSÉS. | FORMULES. | C | H | O | N | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Théobromine | $C^7H^8N^4O^2$ | 46,67 | 4,44 | 17,78 | 31,11 | » |
| Thévetine | $C^{54}H^{84}O^{24}$ | 58,06 | 7,53 | 34,41 | » | » |
| Thujine | $C^{20}H^{22}O^{12}$ | 52,86 | 4,84 | 42,30 | » | » |
| Thymol | $C^{10}H^{14}O$ | 80,00 | 9,33 | 10,77 | » | » |
| Triméthylamine | $C^3H^9N$ | 61,02 | 15,25 | » | 23,73 | » |
| Triticine | $C^{12}H^{22}O^{11}$ | 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » |
| Turpethine | $C^{34}H^{56}O^{16}$ | 56,66 | 7,77 | 35,57 | » | » |
| Tyrosine | $C^9H^{11}NO^3$ | 59,66 | 6,07 | 26,54 | 7,73 | » |
| Usnique (acide) | $C^{18}H^{18}O^8$ | 59,39 | 4,94 | 35,36 | » | » |
| Valérianique (acide) | $C^5H^{10}O^2$ | 58,82 | 9,80 | 31,37 | » | » |
| Vanilline | $C^8H^8O^3$ | 63,13 | 5,26 | 31,58 | » | » |
| Vératrine | $C^{32}H^{49}NO^9$ | 64,65 | 8,45 | 24,06 | 2,84 | » |
| Vératroïdine | $C^{24}H^{37}NO^7$ ? | 63,80 | 8,20 | 24,90 | 3,10 | » |
| Violaquercitrin | $C^{42}H^{42}O^{24}$ | 53,76 | 4,66 | 41,58 | » | » |
| Vitelline (noix de Para) | ? | 52,29 | 7,24 | 21,06 | 18,09 | 1,32 |
| Vulpinique (acide) | $C^{17}H^{14}O^5$ | 70,81 | 4,35 | 24,84 | » | » |
| Xanthorrhamnine | $C^{48}H^{66}O^{29}$ | 51,08 | 5,83 | 43,09 | » | » |

## COMPOSITION CENTÉSIMALE DES PRINCIPES CONSTITUTIFS DES VÉGÉTAUX LES PLUS IMPORTANTS, CLASSÉS D'APRÈS LEUR RICHESSE EN CARBONE.

| C | H | O | N | S | NOMS DES COMPOSÉS. |
|---|---|---|---|---|---|
| 26,66 | 2,22 | 71,11 | » | » | Acide oxalique. |
| 31,58 | 5,26 | 63,16 | » | » | Acide glycolique. |
| 31,81 | 5,04 | 42,42 | 3,72 | 16,99 | Acide myronique. |
| 32,00 | 4,00 | 64,00 | » | » | Acide tartrique. |
| 35,82 | 4,48 | 59,70 | » | » | Acide malique. |
| 36,36 | 6,06 | 36,37 | 21,21 | » | Asparagine. |
| 37,50 | 4,17 | 58,33 | » | » | Acide citrique. |
| 37,50 | 12,50 | 50,00 | » | » | Alcool méthylique. |
| 38,71 | 16,13 | » | 45,17 | » | Méthylamine. |
| 39,13 | 8,70 | 52,17 | » | » | Glycérine. |
| 39,34 | 8,20 | 52,46 | » | » | Erythrite. |
| 39,56 | 7,69 | 52,75 | » | » | Dulcite, isodulcite, mannite, nucite, etc. |
| 40,00 | 6,66 | 53,33 | » | » | Acides acétique et lactique, glucoses. |
| 40,00 | 5,20 | 50,60 | 4,20 | » | Acide sclérotique. |
| 40,68 | 5,09 | 54,23 | » | » | Acide succinique. |
| 41,38 | 3,45 | 55,17 | » | » | Acide aconitique. |
| 41,38 | 3,45 | 55,17 | » | » | Acides fumarique et maléique. |
| 42,00 | 2,00 | 56,00 | » | » | Acide méconique. |
| 42,10 | 6,43 | 51,47 | » | » | Acides arabique et métagummique, pararabine, triticine, saccharoses, etc. |
| 43,90 | 7,20 | 48,90 | » | » | Pinite et quercite. |
| 43,75 | 6,30 | 50,19 | » | » | Acide quinique. |
| 44,21 | 5,26 | 50,53 | » | » | Acide bohéique. |

| C | H | O | N | S | NOMS DES COMPOSÉS. |
|---|---|---|---|---|---|
| 44,44 | 9,63 | 35,55 | 10,37 | » | Bétaïne. |
| 44,44 | 3,70 | » | 51,85 | » | Acide cyanhydrique. |
| 44,44 | 4,76 | 51,80 | » | » | Cyclopine. |
| 44,44 | 6,17 | 49,39 | » | » | Cellulose, dextrine, glycogne, inuline, lévuline, Sinistrine, Amidon. |
| 44,84 | 5,33 | 49,83 | » | » | Acide quinotannique. |
| 45,65 | 2,17 | 52,24 | » | » | Acide chélidonique. |
| 46,67 | 4,44 | 17,78 | 31,11 | » | Théobromine. |
| 47,87 | 5,85 | 34,05 | 3,72 | 8,51 | Sinalbine. |
| 48,65 | 8,11 | 43,24 | » | » | Acide propionique. |
| 49,48 | 5,15 | 16,51 | 28,86 | » | Caféine. |
| 49,59 | 12,39 | 26,44 | 11,57 | » | Choline. |
| 49,60 | 4,92 | 43,26 | 2,22 | » | Indican. |
| 50,24 | 6,81 | 24,13 | 18,37 | 0,45 | Conglutine. |
| 50,42 | 10,92 | 26,89 | 11,77 | » | Muscarine. |
| 51,00 | 6,70 | 25,40 | 16,10 | 0,80 | Glutencaséine. |
| 51,02 | 4,89 | 44,87 | » | » | Fraxine. |
| 51,00 | 7,00 | 42,00 | » | » | Ericoline. |
| 51,22 | 4,88 | 43,90 | » | » | Acide rubichlorique. |
| 51,47 | 7,02 | 24,29 | 16,82 | 0,40 | Légumine. |
| 52,01 | 5,88 | 42,11 | » | » | Acide quinotannique. |
| 52,07 | 4,96 | 42,97 | » | » | Esculine. |
| 52,29 | 7,24 | 21,06 | 18,09 | 1,32 | Vitelline. |
| 52,39 | 4,78 | 42,83 | » | » | Daphnine. |
| 52,42 | 3,56 | 44,02 | » | » | Acide tannique. |
| 52,45 | 6,81 | 22,21 | 15,65 | 0,80 | Albumine. |
| 52,47 | 5,79 | 40,23 | 1,53 | » | Laurocérasine. |
| 52,15 | 5,91 | 38,52 | 3,06 | » | Amygdaline. |
| 52,53 | 7,38 | 40,27 | » | » | Helléboréine. |
| 52,60 | 7,00 | 21,49 | 18,06 | 0,85 | Gliadine. |
| 52,66 | 5,02 | 42,30 | » | » | Rutine, robinine, sophorine. |
| 52,86 | 4,84 | 42,30 | » | » | Thujine. |
| 52,90 | 5,20 | 41,90 | » | » | Apiine. |
| 53,15 | 7,15 | 22,88 | 16,90 | » | Manacine. |
| 53,21 | 7,60 | 39,19 | » | » | Digitonine. |
| 53,33 | 5,19 | 41,48 | » | » | Rouge quinique. |
| 53,70 | 6,10 | 40,20 | » | » | Arbutine. |
| 53,85 | 5,13 | 41,02 | » | » | Tannin de l'écorce de chêne. |
| 53,91 | 8,59 | 37,50 | » | » | Convallamarine. |
| 54,08 | 4,72 | 41,20 | » | » | Datiscine. |
| 54,11 | 6,90 | 21,48 | 16,63 | 0 88 | Mucédine. |
| 54,27 | 5,11 | 40,62 | » | » | Quercitrin. |
| 54,54 | 3,90 | 41,56 | » | » | Acide protocatéchique. |
| 54,55 | 9,09 | 36,36 | » | » | Butyrique (acide). |
| 54,54 | 6,29 | 39,17 | » | » | Salicine. |
| 54,63 | 5,47 | 39,90 | » | » | Lupinine. |
| 54,64 | 5,04 | 40,32 | » | » | Acide rubérythrique. |
| 54,77 | 5,39 | 39,84 | » | » | Hespéridine. |
| 54,81 | 6,73 | 38,46 | » | » | Syringine. |
| 54,87 | 7,37 | 37,50 | » | » | Convolvuline. |
| 54,96 | 9,92 | 24,43 | 10,69 | » | Leucine. |
| 55,02 | 6,07 | 38,91 | » | » | Acide léditannique |

| C | H | O | N | S | NOMS DES COMPOSÉS. |
|---|---|---|---|---|---|
| 55,08 | 5,57 | 39,35 | » | » | Rubian. |
| 55,29 | 7,83 | 36,87 | » | » | Cyclamine. |
| 55,40 | 7,60 | 36,90 | » | » | Saponine. |
| 55,43 | 6,53 | 21,74 | 7,61 | 8,69 | Sulfocyanate de sinapine. |
| 55,46 | 7,56 | 36,98 | » | » | Ményanthine. |
| 55,46 | 7,56 | 36,98 | » | » | Pinipicrine. |
| 55,60 | 5,60 | 38,80 | » | » | Naringine. |
| 55,81 | 6,99 | 37,20 | » | » | Acide crotonique. |
| 55,63 | 1,99 | 42,38 | » | » | Acide ellagique. |
| 56,14 | 6,43 | 37,43 | » | » | Coniférine. |
| 56,15 | 5,81 | 38,05 | » | » | Phlorizine. |
| 56,25 | 3,75 | 40,00 | » | » | Maclurine. |
| 56,34 | 6,10 | 37,56 | » | » | Populine. |
| 56,37 | 6,04 | 37,59 | » | » | Acide ipécacuanhatannique. |
| 56,66 | 7,77 | 35,57 | » | » | Jalapine et turpéthine. |
| 56,75 | 5,41 | 37,84 | » | » | Acide cafétannique. |
| 56,75 | 5,40 | 37,85 | » | » | Carthamine. |
| 57,13 | 4,76 | 38,11 | » | » | Phloroglucine et pyrogallol, etc. |
| 57,15 | 4,76 | 38,09 | » | » | Acide orsellique. |
| 57,32 | 7,01 | 35,67 | » | » | Globularine. |
| 57,57 | 5,12 | 34 96 | 1,50 | 0,85 | Acide athartique |
| 57.64 | 7,42 | 34,94 | » | » | Dulcamarine. |
| 57,69 | 13,46 | 15,38 | 13,46 | » | Amanitine. |
| 58,00 | 5,06 | 36,87 | » | » | Scoparine. |
| 58,06 | 7,53 | 34,41 | » | » | Thevétine. |
| 58,22 | 5,50 | 36,28 | » | » | Curaçaoaloïne. |
| 58,23 | 4,64 | 37,13 | » | » | Chrysorhamnine. |
| 58,24 | 7,38 | 34,38 | » | » | Caïcine. |
| 58,82 | 9,80 | 31,37 | » | » | Acide valérianique. |
| 59,21 | 3,91 | 36,84 | » | » | Quercétine. |
| 59,26 | 6,17 | 34,57 | » | » | Cap-aloïne. |
| 59,34 | 5,49 | 35,17 | » | » | Acide éverninique. |
| 59,44 | 5,88 | 34,68 | » | » | Natal-aloïne. |
| 59,40 | 4,95 | 35,65 | » | » | Acide ratanhiatannique. |
| 59,39 | 4,94 | 35,36 | » | » | Acide usnique. |
| 59,63 | 5,59 | 34,78 | » | » | Socotor-aloïne. |
| 59,63 | 6,28 | 31,09 | 3,02 | » | Narcéine. |
| 59,66 | 6,07 | 26,54 | 7,73 | » | Tyrosine. |
| 59,78 | 7,47 | 32,75 | » | » | Colocynthine. |
| 59,80 | 5,64 | 34,56 | » | » | Ononine. |
| 59,92 | 7,05 | 32,66 | 1,17 | » | Acide glycyrrhizique. |
| 59,95 | 8,05 | 32,00 | » | » | Digitaline. |
| 60,00 | 3,33 | 36,67 | » | » | Quercétine. |
| 60,00 | 8,00 | 32,00 | » | » | Acide angélicique. |
| 60,00 | 8,33 | 31,67 | » | » | Bryonine. |
| 60,00 | 4,44 | 35,56 | » | » | Acide cétrarique. |
| 60,00 | 13,33 | 26,67 | » | » | Alcool propylique. |
| 60,37 | 4,40 | 35,23 | » | » | Acide lécanorique. |
| 60,40 | 9,00 | 30,60 | » | » | Parilline. |
| 60,46 | 5,42 | 34,12 | » | » | Acide tannaspidique. |
| 60,50 | 5,88 | 33,62 | » | » | Picrotoxine. |
| 60,53 | 6,82 | 28,50 | 4,15 | » | Colchicine. |

| C | H | O | N | S | NOMS DES COMPOSÉS. |
|---|---|---|---|---|---|
| 60,57 | 7,26 | 27,76 | 4,42 | » | Oxyacanthine. |
| 60,60 | 5,09 | 34,31 | » | » | Acide kinotannique. |
| 60,66 | 8,78 | 28,88 | 1,68 | » | Solanine. |
| 60,67 | 3,37 | 35,96 | » | » | Acide parellique. |
| 60,67 | 6,37 | 32,96 | » | » | Phillyrine. |
| 60,71 | 5,95 | 33,34 | » | » | Barbaloïne. |
| 60,81 | 4,90 | 34,29 | » | » | Acide gyrophorique. |
| 60,85 | 4,75 | 34,40 | » | » | Gardénine. |
| 60,86 | 4,42 | 34,78 | » | » | Acide salicylique. |
| 60,90 | 4,81 | 34,23 | » | » | Catéchine. |
| 61,02 | 15,25 | » | 23,73 | » | Triméthylamine. |
| 61,03 | 8,56 | 25,27 | 5,14 | » | Jervine. |
| 61,29 | 8,85 | 26,40 | 3,46 | » | Sabadilline. |
| 61,39 | 6,67 | 29,77 | 2,17 | » | Aconitine. |
| 61,44 | 4,82 | 33,74 | » | » | Acide évernique. |
| 61,69 | 8,78 | 26,76 | 2,77 | » | Sabatrine. |
| 61,80 | 5,10 | 32,00 | » | » | Scléroxanthine. |
| 61,85 | 5,15 | 33,00 | » | » | Méconine. |
| 61,86 | 5,15 | 32,99 | » | » | Benzohélicine. |
| 62,01 | 5,15 | 33,64 | » | » | Rouge quinovique. |
| 62,07 | 10,35 | 27,58 | » | » | Acide caproïque. |
| 62,07 | 3,45 | 34,48 | » | » | Lutéoline. |
| 62,17 | 8,81 | 29,02 | » | » | Gratioline. |
| 62,17 | 4,81 | 33,02 | » | » | Rouge de ratanhia. |
| 62,33 | 6,49 | 31,17 | » | » | Crocine. |
| 62,40 | 9,00 | 28,60 | » | » | Mélanthine. |
| 62,46 | 4,66 | 32,88 | » | » | Acide cachoutannique. |
| 62,50 | 4,17 | 33,33 | » | » | Anémonine. |
| 62,68 | 7,46 | 29,88 | » | » | Antiarine. |
| 62,92 | 4,72 | 32,36 | » | » | Linine. |
| 63,00 | 7,00 | 30,00 | » | » | Cnicine. |
| 63,09 | 7,47 | 27,32 | 2,12 | » | Népaline. |
| 63,13 | 5,26 | 30,58 | » | » | Vanilline. |
| 63,16 | 9,60 | 27,24 | » | » | Convallarine. |
| 63,20 | 4,03 | 32,77 | » | » | Rouge de kino. |
| 63,44 | 6,58 | 25,20 | 4,38 | » | Colchicéine. |
| 63,57 | 4,63 | 31,79 | » | » | Hématoxyline. |
| 63,60 | 8,50 | 27,90 | » | » | Digitoxine. |
| 63,64 | 6,06 | 30,30 | » | » | Physaline. |
| 63,80 | 8,20 | 24,90 | 3,10 | » | Vératroïdine. |
| 63,83 | 6,38 | 29,76 | » | » | Coriamyrtine. |
| 63,92 | 5,57 | 27,12 | 3,39 | » | Narcotine. |
| 64,12 | 11,44 | 24,44 | » | » | Acide oenanthique. |
| 64,20 | 6,17 | 29,63 | » | » | Filicine. |
| 64,23 | 8,77 | 27,00 | » | » | Acide cérique. |
| 64,00 | 4.00 | 32,00 | » | » | Kaempféride. |
| 64,55 | 8,66 | 23,47 | 3,42 | » | Delphinine. |
| 64,65 | 8,45 | 24,06 | 2,84 | » | Vératrine. |
| 64,80 | 13,51 | 21,62 | » | » | Alcool butylique. |
| 64,90 | 7,60 | 27,50 | » | » | Caïlcédrine. |
| 65,11 | 3,87 | 31,02 | » | » | Gentisine. |
| 65,26 | 6,66 | 28,07 | » | » | Kosine. |

| C | H | O | N | S | NOMS DES COMPOSÉS. |
|---|---|---|---|---|---|
| 65,28 | 5,60 | 29,03 | » | » | Columbine. |
| 65,38 | 3,84 | 30,88 | » | » | Alipine. |
| 65,45 | 5,16 | 29,09 | » | » | Pipocatéchine, hydroquinone, résorcine. |
| 65,49 | 7,64 | 11,60 | 15,27 | » | Physostigmine. |
| 65,62 | 3,13 | 31,25 | » | » | Purpurine. |
| 65,69 | 5,11 | 29,20 | » | » | Santaline. |
| 65,79 | 5,48 | 25,08 | 3,65 | » | Rhoeadine. |
| 65,85 | 5,64 | 28,51 | » | » | Méthystine. |
| 65,97 | 5,75 | 20,95 | 7,33 | » | Chlorogénine. |
| 66,00 | 4,60 | 29,30 | » | » | Acide mongumique. |
| 66,05 | 8,26 | 25,69 | » | » | Laserpitine. |
| 66,38 | 6,38 | 27,23 | » | » | Limonine. |
| 66,44 | 6,57 | 22,15 | 4,84 | » | Cocaïne. |
| 66,66 | 3,72 | 29,64 | » | » | Galangine. |
| 66,66 | 9,63 | 23,71 | » | » | Acide hedérique. |
| 66,66 | 3,71 | 29,63 | » | » | Ombelliférone. |
| 66,90 | 7,44 | 25,66 | » | » | Quassine. |
| 66,67 | 3,70 | 30,63 | » | » | Emodine. |
| 66,98 | 6,98 | 26,04 | » | » | Athamanthine. |
| 67,00 | 9,64 | 16,30 | 7,10 | » | Gelsémine. |
| 67,11 | 5,43 | 27,46 | » | » | Brasiline. |
| 67,12 | 11,89 | 11,19 | 9,79 | » | Conydrine. |
| 67,20 | 7,20 | 25,40 | » | » | Rhinacanthine. |
| 67,41 | 5,62 | 26,96 | » | » | Cubébine. |
| 68,30 | 5,63 | 26,07 | » | » | Curcumine. |
| 67,50 | 8,40 | 20,50 | 3,60 | » | Staphisagrine. |
| 67,60 | 4,20 | 28,20 | » | » | Acide frangulique. |
| 67,67 | 8,27 | 24,06 | » | » | Saserpitine. |
| 67,71 | 5,88 | 26,41 | » | » | Picropodophylline. |
| 67,76 | 6,45 | 25,81 | » | » | Orcine. |
| 67,85 | 3,57 | 28,58 | » | » | Paracotoïne. |
| 68,06 | 5,08 | 14,32 | 12,34 | » | Chélidonine. |
| 68,07 | 5,04 | 26,89 | » | » | Erythrocentaurine. |
| 68,08 | 6,31 | 17,05 | 8,56 | » | Picroroccelline. |
| 68,22 | 6,66 | 27,65 | 3,45 | » | Moschatine. |
| 68,39 | 7,77 | 16,58 | 7,25 | » | Ditaïne. |
| 68,85 | 4,92 | 26,23 | » | » | Acide salicylique et acide benzoïque. |
| 68,96 | 8,04 | 23,00 | » | » | Elaterine. |
| 69,56 | 7,24 | 23,20 | » | » | Bétaorcine. |
| 69,72 | 5,42 | 24,86 | » | » | Alcannine. |
| 69,76 | 11,62 | 18,61 | » | » | Acide caprique. |
| 69,84 | 4,76 | 25,39 | » | » | Cotoïne. |
| 70,00 | 9,29 | 20,71 | » | » | Capsaïcine. |
| 70,05 | 6,59 | 16,25 | 7,11 | » | Cusconine et aricine. |
| 70,38 | 8,50 | 21,12 | » | » | Absinthine. |
| 70,58 | 7,95 | 16,60 | 4,84 | » | Atropine, hyoscyamine, hyoscine, etc. |
| 70,58 | 5,88 | 23,54 | » | » | Peucédanine. |
| 70,59 | 5,26 | 19,82 | 4.33 | » | Sanguinarine. |
| 70,79 | 6,20 | 18,88 | 4.13 | » | Papavérine. |
| 70,81 | 4,35 | 24,84 | » | » | Acides chrysopicrique et vulpique. |
| 70,87 | 7.87 | 15,75 | 5,51 | » | Athérospermine. |
| 70,87 | 3,94 | 25,19 | » | » | Acide chrysophanique. |

| C | H | O | N | S | NOMS DES COMPOSÉS. |
|---|---|---|---|---|---|
| 70,90 | 9,50 | 15,60 | 3,90 | » | Delphinoïdine. |
| 71,00 | 10,05 | 18,95 | » | » | Rottlérine. |
| 71,21 | 7,53 | 13,54 | 7,72 | » | Québrachine. |
| 71,38 | 5,89 | 22,73 | » | » | Paeniofluorescine. |
| 71,58 | 6,67 | 16,84 | 4,91 | » | Morphine et pipérine. |
| 71,64 | 5,08 | 19,10 | 4,18 | » | Berbérine. |
| 72,00 | 8,00 | 10,65 | 9,35 | » | Ménispermine. |
| 72,09 | 12,04 | 15,87 | » | » | Acide laurostéarique. |
| 72,24 | 7,02 | 16,06 | 4,68 | » | Codéine. |
| 72,31 | 5,22 | 22,47 | » | » | Chrysarobiue. |
| 72,41 | 13,79 | 13,79 | » | » | Alcool heptylique. |
| 72,48 | 11,41 | 16,11 | » | » | Acide ricinoléique. |
| 72,58 | 8,06 | 19,36 | » | » | Acide pipitzahoïque. |
| 72,59 | 8,59 | 8,81 | 10,51 | » | Nupharine. |
| 72,90 | 6,54 | 7,48 | 13,08 | » | Harmaline. |
| 72,92 | 5,41 | 21,62 | » | » | Acide cinnamique. |
| 73,03 | 7,69 | 10,25 | 8,98 | » | Quinamine. |
| 73,17 | 7,32 | 19,32 | » | » | Santonine, eugénol, eugénine. |
| 73,28 | 3,82 | 12,22 | 10,68 | » | Indigo (bleu d'). |
| 73,31 | 6,75 | 15,44 | 4,50 | » | Berbérine et thébaïne. |
| 73,58 | 5,67 | 7,54 | 13,21 | » | Harmine. |
| 73,62 | 11,66 | 14,72 | » | » | Bryoïdine. |
| 73,84 | 13,84 | 12,32 | » | » | Alcool caprylique. |
| 73,85 | 8,31 | 4,92 | 12,92 | » | Cytisine. |
| 73,68 | 12,28 | 14,04 | » | » | Acide myristique. |
| 73,97 | 4,11 | 21,92 | » | » | Coumarine. |
| 74,08 | 8,62 | » | 17,28 | » | Nicotine. |
| 74,40 | 9,70 | 9,57 | 5,62 | 1,37 P | Chlorophyllane. |
| 74,54 | 10,56 | 14,90 | » | » | Asclépine. |
| 74,55 | 7,67 | 9,27 | 8,28 | » | Hypoquébrachine. |
| 74,57 | 8,48 | 9,04 | 7,81 | » | Aspidospermine. |
| 74,60 | 5,30 | 21,10 | » | » | Groenhartine. |
| 74,66 | 7,55 | 17,78 | » | » | Bixine. |
| 75,00 | 3,57 | 21,44 | » | » | Alizarine. |
| 75,00 | 12,50 | 12,50 | » | » | Acide palmitique. |
| 75,02 | 6,66 | 10,43 | 8,64 | » | Quinine et conchinine. |
| 75,04 | 9,07 | 15,89 | » | » | Acide anacardique. |
| 75,07 | 7,95 | 9,07 | 7,91 | » | Aspidosamine et aspidospermatine. |
| 75,59 | 7,09 | 6,29 | 11,02 | » | Paricine. |
| 75,78 | 7,37 | 16,85 | » | » | Helléborine. |
| 76,06 | 12,68 | 11,26 | » | » | Stéarique (acide). |
| 76,59 | 12,06 | 11,35 | » | » | Oléique (acide). |
| 76,81 | 12,00 | » | 11,20 | » | Coniine. |
| 76,83 | 8,53 | 14,64 | » | » | Hélénine. |
| 76,92 | 12,82 | 10,26 | » | » | Acide arachique, menthol et aldéhyde caprique. |
| 77,07 | 7,95 | 14,98 | » | » | Ostruthine. |
| 77,24 | 6,54 | 7,30 | 8,92 | » | Strychnine. |
| 77,55 | 7,48 | 5,44 | 9,53 | » | Cinchonine et cinchonidine. |
| 77,69 | 12,23 | » | 10,07 | » | Méthylconiine. |
| 77,92 | 11,69 | 10,39 | » | » | Bornéol. |
| 78,05 | 10,57 | » | 11,38 | » | Spartéine. |
| 78,30 | 11,20 | ? | ? | » | Conessine. |

| C | H | O | N | S | NOMS DES COMPOSÉS. |
|---|---|---|---|---|---|
| 78,43 | 5,68 | » | 15,89 | » | Aribine. |
| 78,57 | 9,52 | 11,91 | » | » | Acide abiétique. |
| 78,68 | 13,95 | 7,37 | » | » | Alcool cétylique. |
| 78,94 | 10,53 | 10,53 | » | » | Camphre et caryophylline. |
| 79,02 | 13,17 | 7,81 | » | » | Acide cérotique. |
| 79,24 | 5,65 | 15,11 | » | » | Aldéhyde benzoïque. |
| 79,47 | 9,93 | 10,59 | » | » | Acide pimarique. |
| 79,74 | 6,33 | 5,06 | 8,86 | » | Paytine. |
| 80,00 | 9,33 | 10,77 | » | » | Thymol et carvol. |
| 80,25 | 9,55 | 10,20 | » | » | Cardol. |
| 80,67 | 5,88 | 13,45 | » | » | Cinnaméine. |
| 81,08 | 8,11 | 10,81 | » | » | Anéthol. |
| 81,51 | 13,21 | » | 5,28 | » | Curarine. |
| 81,81 | 14,14 | 4,05 | » | » | Acide cérotique. |
| 81,82 | 6,06 | 12,12 | » | » | Styracine et aldéhyde cinnamique. |
| 81,82 | 11,04 | 7,14 | » | » | Euphorbone et lactucérine. |
| 82,19 | 14,15 | 3,66 | » | » | Alcool mélissylique. |
| 82,44 | 11,41 | 6,15 | » | » | Hydrocarotine. |
| 82,57 | 11,36 | 6,06 | » | » | Bétuline. |
| 82,64 | 5,89 | 11,65 | » | » | Ericoline. |
| 83,49 | 11,79 | 4,73 | » | » | Amyrine. |
| 83,87 | 11,83 | 4,30 | » | » | Phytostérine. |
| 84,11 | 12,15 | 3,74 | » | » | Cholestérine. |
| 84,37 | 9,37 | 6,26 | » | » | Carotine. |
| 88,24 | 11,76 | » | » | » | Caoutchouc, terpènes, etc. |
| 92,31 | 7,69 | » | » | » | Styrol. |

# NOTES ET ADDITIONS

---

RECHERCHE DES SUBSTANCES SOLUBLES DANS L'EAU.

**Méthodes de dosage des tannins.**

1. — *Procédé à l'hypermanganate de potasse* (V. § 52, p. 35).

En appliquant ce procédé de dosage au tannin contenu dans l'écorce d'aulne, on a constaté :

1° Que l'écorce jeune contient plus de tannin que les écorces crevassées ou vieilles;

2° La qualité du sol n'influence nullement la teneur des écorces en tannin;

3° Le taux des matières analogues à l'acide gallique et celui du tannin suivent, en général, une marche parallèle et présentent leurs valeurs extrêmes dans les mêmes conditions;

4° L'écorce d'aulne contient beaucoup plus de tannin facilement soluble (au maximum 12,60 p. 100 de la substance sèche) que de tannin difficilement soluble (au plus 1,13 p. 100).

Le bois de l'aulne glutineux contient, d'après Dreykorn et Reichardt, une matière tannante spéciale qui se colore fortement en rouge par l'oxydation à l'air.

(*J. Ch. Ph.*, 1884, I, p. 487).

2. — *Procédé à la gélatine* (V. § 52, p. 36).

Pour remédier aux inconvénients que présente le dosage du tannin par la gélatine, M. Rouquès ajoute au magma de la précipitation quelques grammes de sulfate de baryte. Le liquide prend alors une limpidité parfaite, à tel point qu'il devient inutile de filtrer pour voir si l'on est arrivé ou non au terme de l'opération. Grâce à cet artifice très simple, l'auteur se sert d'une liqueur titrée, composée de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| Gélatine fixe | 2gr |
| Eau distillée | 1000cc |

Lorsque la gélatine est bien dissoute, on laisse refroidir et l'on ajoute :

| | |
|---|---|
| Eau de laurier cerise | 150cc |
| Eau distillée, quantité suffisante pour faire | 1500cc |

On prend, d'autre part, 10$^{cc}$ d'une solution de tannin à laquelle on ajoute 2 à 3$^{cc}$ de sulfate de baryte ; à l'aide d'une burette graduée, on verse la solution de gélatine jusqu'à ce qu'après agitation la liqueur s'éclaircisse. D'abord lent à se manifester, le phénomène se produit au contraire brusquement lorqu'on arrive au terme. Pour plus de sûreté, on filtre à ce moment quelques grammes de liquide ; on le divise en deux tubes et l'on traite séparément par la gélatine et le tannin. Si les deux liquides restent limpides, l'opération est terminée. On se trouve au contraire en deçà ou au delà, si le premier ou le second des réactifs détermine un trouble sensible. En agissant de la sorte, on reconnaît que 45$^{cc}$ de solution gélatineuse précipitent 0$^{cc}$,05 de tannin.

L'eau de laurier cerise est préférable à toute substance antiseptique que l'auteur avait essayée d'employer pour assurer la conservation de la liqueur. Préparée dans les conditions ci-dessus, la solution volumétrique ne s'altère pas au bout de plusieurs mois.

(*J. Ch. Ph.*, 1884, p. 33).

### Recherche des glucosides.

*Colchicine* (V. § 55, p. 39).

A l'occasion d'un travail récent de M. Houdé, sur la colchicine, M. Zeisel rappelle qu'il a présenté à l'Académie de Vienne un mémoire dans lequel il démontre que les cristaux qui se déposent d'une solution de colchicine dans le chloroforme ne sont pas de la colchicine, mais une *combinaison de colchicine avec le chloroforme*.

Le chloroforme n'en est pas séparé par une exposition prolongée à l'air ; pour l'éliminer, il est nécessaire de dissoudre les cristaux dans l'eau et de faire bouillir la dissolution pendant quelques instants.

D'après cet auteur, les acides minéraux dilués dédoublent la colchicine en *colchicéine* et *alcool méthylique*. La colchicéine, à son tour, traitée par les acides minéraux à 110 et 120°, donne une nouvelle base, l'*apocolchicéine*, de l'*alcool méthylique* et de l'*acide acétique*.

(*J. Ch. Ph.*, 1884, II, p. 103).

### Recherche des alcoloïdes.

*Népaline* (V. § 64, p. 46).

La népaline évaporée avec quelques gouttes d'acide azotique fumant fournit un résidu dont l'odeur rappelle celle du musc. La potasse caustique, en solution alcoolique, fait naître une coloration carmin ou pourpre, quand on la met en contact avec le résidu.

La réaction est appréciable encore avec 1/100 de népaline.

L'aconitine ne fournit pas cette réaction.

(*J. Ch. Ph.*, 1884, I, p. 49).

*Émétine* (V. § 66, p. 50).

En se basant sur l'insolubilité relative du nitrate de cette base, MM. Lefort et F. Wurtz ont employé le procédé suivant pour préparer l'émétine.

Ils dissolvent 500 grammes d'extrait alcoolique d'ipécacuanha dans 500 grammes d'eau et y ajoutent une solution saturée d'azotate de potasse. Ils obtiennent de la sorte un précipité de nitrate d'émétine, imprégné de matière colorante et un liquide chargé de la majeure partie de la substance brune de l'extrait d'ipécacuanha, ainsi que l'ipécacuanha-tannate de potasse.

Le nitrate d'émétine n'étant soluble que dans cent fois son poids d'eau, on le lave à trois ou quatre reprises différentes avec une petite quantité d'eau froide, et après cette opération, il se trouve dépouillé de la plus grande quantité de matières étrangères qu'il contenait. On dissout ensuite le précipité dans l'alcool à chaud et l'on verse la solution dans un lait de chaux. On épuise le magma calcaire par l'éther. Les liqueurs éthérées sont évaporées et le résidu repris par l'acide sulfurique dilué. On élimine de cette façon la majeure partie de la résine. En décomposant ensuite le sulfate de la base par l'ammoniaque, on obtient un produit blanc jaunâtre, qui, après dessiccation et redissolution dans l'alcool, fournit de l'émétine pure cristallisée.

La composition de cet alcaloïde répond à la formule $C^{28}H^{40}N^{2}O^{5}$. Elle diffère de celle que M. Glénard avait donnée antérieurement $C^{30}H^{44}N^{2}O^{5}$, ainsi que de celle qui se trouve inscrite au haut de la page 49.

(*Journ. de Ch. et Ph.*, 1876, II, p. 20.)

*Phitolaccine* (V. § 66, p. 50).

Pour obtenir cet alcaloïde contenu dans le *Phytolacca decandra*, on a traité une décoction concentrée de la racine par une solution de sous-acétate de plomb et enlevé le métal en excès contenu dans le liquide filtré au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré.

Le liquide d'où le plomb a été précipité, concentré à un petit volume, a été additionné d'alun, puis saturé légèrement par de l'ammoniaque et le tout évaporé au bain-marie à siccité. La masse, reprise par l'alcool bouillant, a fourni un liquide jaunâtre qui après plusieurs opérations a laissé déposer des cristaux incolores. Ce composé, précipitable par les réactifs généraux des alcaloïdes, est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'éther et le chloroforme. Il ne laisse pas trace de résidu sur la lame de platine après incinération et constitue par conséquent un alcaloïde auquel l'auteur donne le nom de Phytolaccine (Preston).

(*J. Ch. Ph.*, 1885, p 320.)

## RECHERCHE ET DOSAGE DES SUBSTANCES SOLUBLES DANS L'EAU.

*Acide oxycitrique* (V. § 82, p. 59).

L'acide oxycitrique se trouve dans les sucs de la betterave à l'état de composé calcique. Il est contenu dans les incrustations qui tapissent les chaudières dans lesquelles on procède à l'évaporation de ces liquides. En traitant les sels de chaux par l'acide sulfurique étendu, agitant leur dissolution aqueuse avec de l'éther et évaporant le dissolvant, on obtient un résidu acide, sirupeux, qui

cristallise au bout d'un temps fort long en belles aiguilles. Cet acide est tribasique; il a pour formule $C^6H^8O^8$.

(*J. Ch. Ph.*, 1884, II, p. 40.)

*Dosage de l'ammoniaque* (V. § 97, p. 69).

Lorsque la matière renferme des composés ammoniacaux, en même temps que de la glutamine et de l'asparagine, on précipite ces amides par une solution aussi neutre que possible de nitrate mercurique. A cet effet, on ajoute ce réactif, on lave le précipité d'abord à l'eau froide, puis à l'eau chaude, on débarrasse le liquide filtré du mercure dissous par l'hydrogène sulfuré, et l'on en soumet un volume connu à la distillation avec de la magnésie et une petite quantité de litharge pour fixer $H^2S$. Dans ce cas on obtient des résultats assez rapprochés, mais cependant un peu trop faibles.

Le meilleur procédé de dosage consiste à précipiter l'ammoniaque sous forme de phosphotungstate, dans lequel on dose ensuite la base par le procédé de Schlœsing ou à l'aide de la magnésie. L'extrait végétal, acidulé par l'acide chlorhydrique, est précipité par un excès d'acide phosphotungstique, et au bout de deux heures, le dépôt est recueilli sur filtre, et lavé à l'eau froide contenant une petite quantité d'acide chlorhydrique et d'acide phosphotungstique; ce dépôt sert aussi directement au dosage de l'ammoniaque (Bosslard, élève du professeur Schultze. École polytechnique de Zurich).

(*Zeitsch. f. an. Chem.*, t, XXII, p. 329.)

*Dosage de l'acide azotique et des azotates* (V. § 100, p. 73).

M. Berthelot a constaté récemment que presque tous les végétaux contenaient des azotates au moins pendant une certaine période de leur végétation et que leur proportion variait depuis des quantités presque nulles jusqu'à 150 millièmes environ.

Ces résultats sont basés sur un grand nombre d'analyses exécutées de la manière suivante :

Les plantes traitées partiellement (racines, tiges, feuilles, etc.) sont séchées à l'étuve à 110 degrés, de façon à déterminer les quantités relatives d'*eau* et de *matière fixe*.

On en incinère une fraction déterminée et l'on détermine le poids total de la *cendre*, le poids de la *cendre insoluble* dans l'eau pure et le poids de la cendre soluble, qui se confond avec le *carbonate de potasse*.

Une autre fraction de la plante séchée sert à déterminer l'*azote* sous forme d'ammoniaque au moyen de la chaux sodée. Mais ce dosage ne présente un sens défini que pour les parties de plantes renfermant seulement de très petites quantités d'azotates. Lorsque ceux-ci existent en proportion notable, une partie de leur azote est changée en ammoniaque pendant le traitement par la chaux sodée et l'analyse est sans valeur.

Dans ce cas, il importe de connaître les rapports entre l'azote de l'azotate et celui des principes albuminoïdes. Pour y parvenir, au moins d'une manière approchée, on traite la matière végétale, séchée à l'air libre, par de l'alcool à 60 p. 100, qui dissout les azotates et coagule les matières albuminoïdes. La

partie dissoute est évaporée au bain-marie et l'on y détermine : d'une part, le poids de la matière soluble (séchée à 110°) qui constitue l'*extrait* hydroalcoolique, et d'autre part, on mesure le volume et puis le poids du bioxyde d'azote fourni par cet extrait à l'aide du procédé Schlœsing : ce bioxyde dérive des azotates et les caractérise.

En admettant que ceux-ci ne renferment qu'un seul métal, on conclut de ce poids celui de l'*azotate de potasse*.

Quant à la partie insoluble dans l'alcool aqueux, on la dessèche, on dose l'azote sous forme d'ammoniaque par la chaux sodée. Le nombre trouvé, multiplié par 6, fournit le poids des matières albuminoïdes.

Celui-ci est d'ailleurs moindre que le poids des principes azotés contenus dans le végétal, tels que les alcaloïdes, dans le cas du tabac et des solanées, ou bien encore les peptones dissoutes par l'alcool aqueux. Pour ce qui concerne les matières albuminoïdes solubles, les peptones, voir § 233.

Avec les données précédentes fournies par chacune des parties de la plante, on obtient les résultats suivants :

1° Poids des principes albuminoïdes;

2° Poids du carbonate de potasse (regardé comme équivalent à celui de l'azotate initial et des sels organiques à base de potasse, ce qui est un équivalent trop faible);

3° Poids des cendres insolubles;

4° Poids de l'extrait hydroalcoolique (celui-ci est trop fort à cause de la présence des sels de potasse solubles, mais le potassium se trouvant aussi en partie dans la matière insoluble, il n'est pas possible de séparer les deux ordres de sels et l'on admet la compensation);

5° Poids du ligneux et des hydrates de carbone insolubles, par différence.

On obtient ainsi une équation approximative de chaque partie du végétal et même du végétal entier, et l'on peut comparer la répartition des différentes matières dans chaque portion du végétal, celle des azotates en particulier, aux diverses périodes de la végétation. Voir §§ 93-96, 224-242.

La découverte d'un alcaloïde nouveau, la cinchonamine $C^{19}H^{24}N^2O$, dont le nitrate est d'une insolubilité presque absolue dans l'eau acidulée par un acide quelconque, a suggéré à MM. Arnaud et Sadé l'idée de se servir de cette dernière propriété pour reconnaître et au besoin pour doser les azotates dans les végétaux.

En immergeant des coupes de tiges de diverses plantes, des familles des borraginées, des solanées, des urticées ou des chénopodiacées, dans une solution de chlorhydrate de cinchonamine au 1/250, acidulée par une petite quantité d'acide chlorhydrique, et en les examinant au microscope, on constate que les cellules sont remplies de cristaux de nitrate de cinchonamine.

Les coupes longitudinales, traitées de la même façon, permettent de constater que la proportion des nitrates contenus dans les plantes va en croissant de l'axe de la tige à la périphérie.

On peut se servir également du sulfate de cinchonamine pour doser les nitrates. A cet effet, on épuise la plante, après trituration, par l'eau bouillante, on évapore à consistance d'extrait, puis on reprend par l'alcool à 40 degrés centésimaux. On chasse l'alcool par évaporation au bain-marie, et dans le liquide

aqueux, résultant de ce traitement, on diminue les chlorures par une petite quantité d'acétate neutre de plomb, dont on enlève le léger excès ajouté par quelques gouttes d'une solution de sulfate de soude. On filtre, on évapore à sec, on reprend par l'eau et l'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique. On précipite ensuite la liqueur bouillante par une dissolution chaude de sulfate de cinchonamine. Le nitrate de la base se précipite. On le laisse reposer pendant douze heures, dans un endroit frais, on jette sur filtre et on lave avec une solution aqueuse de nitrate de cinchonamine, saturée à la température ambiante, qui enlève l'excès de sulfate de l'alcaloïde; puis on finit le lavage par de l'eau pure. On dessèche à 100 degrés et l'on pèse.

(*J. Ch. Ph.*, 1884, II, p. 89, 94, 392, 444.)

RECHERCHE DES PRINCIPES CONSTITUTIFS SOLUBLES DANS L'ÉTHER.

*Mélilotol* (V. § 126, p. 93).

En distillant avec de l'eau le *melilotus officinalis*, préalablement desséché à la chaleur de l'été, et traitant ensuite l'eau distillée par l'éther, on obtient, après évaporation du liquide éthéré, un liquide huileux, le mélilotol, dont le rendement est d'environ 0,2 p. 100 de la plante sèche. Ce produit, d'une odeur très agréable, est plus dense que l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa composition répond à la formule $C^{18}H^{8}O^{5}$, tandis que celle de la coumarine est $C^{18}H^{6}O^{4}$. Il se transforme en acide mélilotique sous l'influence de la potasse.

(*J. Pharm. Chim.*, 1878, II, p. 302.)

*Kæmpféride, galangine, alpinine* (V. § 126, p. 93).

Matières colorantes contenues dans la racine de galanga. On les obtient en préparant d'abord un extrait alcoolique de la racine dont le produit d'évaporation est repris par l'éther. La solution éthérée est évaporée à son tour, et le résidu, repris par l'eau, fournit un magma cristallin qui contient les trois principes colorants. On les sépare par des cristallisations successives et fractionnées dans l'alcool à 75 degrés.

La *kæmpféride* se présente sous forme d'aiguilles jaunes, presque entièrement sublimables, sans altération. Elle est presque insoluble dans l'eau, insipide, soluble dans 43 parties d'alcool absolu, dans 400 parties d'alcool froid à 90 degrés, très soluble dans l'éther et l'acide acétique cristallisable, peu soluble dans la benzine et le chloroforme. Elle se dissout dans la potasse caustique, avec coloration jaune, de même que dans l'acide sulfurique, mais la solution présente une belle fluorescence bleue.

L'acide azotique se colore en vert, puis en rouge.

Le chlorure ferrique fait naître dans ses solutions une coloration vert olive, et l'acétate de plomb fournit un précipité jaune.

Elle réduit l'azotate d'argent, de même que la solution cupro-potassique. Sa composition répond à la formule $C^{16}H^{12}O^{6}$.

*Galangine.* Ce principe colorant affecte tantôt la forme de tables hexagonales,

tantôt celle de prismes, selon le degré de concentration de ses solutions alcooliques. Elle se dissout dans 34 parties d'alcool absolu et dans 68 parties d'alcool à 90 degrés, dans l'éther, difficilement dans la benzine et très peu dans le chloroforme bouillant. Elle se colore, comme la kæmpféride, au contact des mêmes réactifs, mais sa solution sulfurique ne présente pas de fluorescence. L'acide azotique la colore en jaune et non en vert comme la kæmpféride.

L'analyse élémentaire conduit aux résultats suivants : $C^{15}H^{10}O^{5}$.

*Alpinine*. La majeure partie des réactions précitées convient également à ce troisième composé; ce dernier diffère néanmoins des précédents par son degré de fusibilité 172-174 degrés et par sa composition $C^{17}H^{12}O^{6}$.

(*Fortsch. f. Pharm.*, 1882, p. 87.)

## CHLOROPHYLLE ET CONGÉNÈRES.

*Phyllocyanine* (V. § 132, p. 99).

Quand on enlève à la chlorophylle des feuilles la matière jaune qui l'accompagne, il reste une substance colorante verte, la phyllocyanine. Ce principe constitue un véritable acide, désigné, par M. Frémy, sous le nom d'acide phyllocyanique, susceptible de se combiner aux bases alcalines.

Pour obtenir la combinaison de chlorophylle avec la soude, on opère de la manière suivante : la décoction des feuilles dans l'alcool concentré (d'abord purifiée par le refroidissement et filtrée à — 10°) est agitée avec le 1/10 de son volume d'éther de pétrole. On ajoute peu à peu un volume d'eau égal à celui de l'alcool. La chlorophylle, insoluble dans l'alcool faible, reste en dissolution dans l'éther de pétrole, qui se colore en vert foncé et peut être aisément séparé. L'alcool retient une matière jaune, des tannins, différents sels, etc., etc.

L'éther de pétrole est additionné d'une solution de soude, dans l'alcool à 95 p. 100 et vivement agité : la combinaison sodique chlorophyllienne se sépare dans ces conditions. Elle est d'un vert foncé presque noir; elle reste en dissolution dans la petite quantité d'eau que contenait l'alcool. L'éther de pétrole retient plusieurs matières jaunes ou incolores, parmi lesquelles un composé en cristaux oranges, déjà signalé par M. Frémy.

Pour obtenir cristallisée la combinaison de chlorophylle et de soude, il suffit d'ajouter de l'alcool à la solution aqueuse du composé et d'évaporer dans le vide. On obtient, de cette façon, des aiguilles d'un vert noir, fort solubles dans l'eau, qui présentent tous les caractères d'un composé défini.

(*Comp. rendus Ac. Sc.*, 1885, p. 434.)

*Erytrhophylle* (V. § 134, p. 100).

M. Arnaud a retiré des feuilles d'épinards la matière décrite par Bougarel, sous le nom d'érythrophylle et qui n'est autre que la carotine.

Il épuise les feuilles, séchées dans le vide, par du pétrole léger. Le résidu est traité par l'éther, qui dissout des matières cireuses, et il reste des cristaux rhombiques orangés, à éclat métallique.

Ces cristaux sont très solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone qu'ils colorent en rouge; moins solubles dans la benzine, très peu dans l'éther et le pétrole léger.

L'eau, les acides étendus et les alcalis en solution ne les dissolvent, ni ne les attaquent; enfin, l'acide sulfurique concentré la dissout, en prenant une coloration bleu violet.

Ce corps a les propriétés de la matière retirée des carottes; même solubilité dans les différents dissolvants, même forme cristalline, même point de fusion et même composition $C^{18}H^{24}O$.

(*Ac. Sc.*, 1885, p. 751.)

### HUILES ESSENTIELLES.

*Paracotène* (V. § 142, p. 105).

L'écorce de paracoto, de la Bolivie, fournit une huile essentielle d'une odeur caractéristique, $D = 0.9275$. Elle dévie le plan de polarisation à gauche $(\alpha)j = -2,12$. Son point d'ébullition est de $+78°$. Une grande quantité d'essence passe à la dissolution entre 100 et 250 degrés, mais en se décomposant partiellement.

Les produits distillés sont constitués par deux hydrocarbures $\alpha$ — paracotène et $\beta$ — paracotène, et par trois combinaisons oxydées, connues sous la dénomination de $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ — paracotol.

(*Fortsch. d. Pharm.*, 1879, p. 34.)

### RÉSINE, DÉRIVÉS DE L'ANTHRAQUINONE, PRINCIPES AMERS, ETC., ETC.

#### Gommes résines.

*Benjoin* (V. § 146, p. 118).

Le *benjoin de Siam*, traité par le sulfure de carbone, cède à ce véhicule 50 p. 100 environ de matière jaune, dont les 2/3 sont constitués par un composé cristallin incolore à odeur de vanille.

Le sulfure de carbone, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool à 95 p. 100 donnent avec ces cristaux des solutions neutres. A froid ou à chaud, l'éther de pétrole n'en dissout même qu'une minime quantité.

Ces cristaux ne se dissolvent pas dans l'eau; dans l'eau bouillante, ils fondent et forment une masse jaune huileuse; la liqueur aqueuse a une réaction acide, qui est plus accusée si l'ébullition est longtemps prolongée. La solution aqueuse refroidie donne des cristaux.

A l'ébullition, la solution de soude caustique $D = 1,16$ les dissout aisément; la liqueur d'un jaune clair peut être diluée sans se troubler. L'ammoniaque se colore en vert au contact de ces cristaux. Si l'on fait bouillir, la liqueur ammoniacale devient jaune et la portion indissoute prend une belle coloration rose.

L'acide sulfurique dissout le nouveau corps en produisant une belle coloration rouge; un peu d'eau sépare de cette solution des flocons violets, qui se dissolvent avec teinte bleue, sous l'influence d'une plus grande quantité d'eau.

Le *benjoin de Sumatra* ne cède au sulfure de carbone qu'une proportion excessivement faible de matière.

Le sulfure de carbone peut donc servir à différencier les deux sortes de benjoins.

(*Pharm. Zeitsch. f. Russl.*, 1884, p. 101.)

*Gomme-résine ammoniaque* (V. § 146, p. 123).

L'hypochlorite de sodium donne avec la gomme-résine ammoniaque une coloration rouge instable. Cette coloration disparaît à l'air ou par un excès de réactif, ou bien quand le liquide contient un acide qui met le chlore en liberté. Elle est due, non à la gomme, mais à la résine soluble dans l'éther.

L'hypobromite de sodium, ou l'addition de quelques gouttes de brome à une solution alcaline de résine ammoniaque, produit une belle coloration rouge violette; il suffit d'une très minime quantité de résine pour l'obtenir; la limite de la réaction dépasse 1/180,000. M. Plugge emploie un réactif qui contient : soude caustique 30 grammes; brome 20 grammes; eau quantité suffisante pour faire 1 litre.

Les résines d'asa fœtida, de galbanum, de benjoin, de mastic, de sandaraque, de laque, de pin, de succin, de scammonée, d'oliban, de jalap, ne donnent pas cette réaction.

## Acide chrysophanique et congénères.

*Chrysarobine* (V. § 143, p. 125).

Artfield, qui le premier s'était occupé de la poudre de Goa, avait cru que la substance jaune était constituée par de l'acide chrysophanique. Liebermann et Seidler, plus tard, ont reconnu que le principe immédiat contenu dans l'ararola était un composé d'une nature particulière, auquel les auteurs ont donné le nom de chrysarobine.

La chrysarobine, qui sert à la préparation de l'acide chrysophanique, a pour formule $C^{30}H^{26}O^7$.

Pour l'obtenir, on épuise la poudre de Goa par de la benzine bouillante qui laisse 17,5 p. 100 de cellulose; par le refroidissement, la benzine dépose les 2/3 environ du poids de la matière épuisée, sous la forme d'une poudre jaune pâle que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique.

La chysarobine, dissoute dans la potasse et traitée par un courant d'air, se transforme intégralement en acide chrysophanique, d'après la formule

$$\underbrace{C^{30}H^{26}O^7}_{\text{Chrysarobine.}} + 2O^2 = 2\,\underbrace{(C^{15}H^{10}O^4)}_{\text{Acide chrysophanique.}} + 3\,H^2O$$

Lorsque la matière est entièrement dissoute, et que la coloration de la solution est d'un bleu intense, on précipite l'acide chrysophanique par un acide, on

sèche et l'on épuise par de l'éther de pétrole qui abandonne le produit de l'oxydation sous forme de belles lamelles jaunes

(*J. Ch. Ph.*, 1885, p. 502.)

### Acide gallique, catéchine et pyrocatéchine.

*Acide gallique* (V. § 151, p. 130).

Quand on agite une solution d'acide gallique avec une solution de cyanure de potassium, il se produit une belle coloration rouge qui disparaît par le repos. Mais vient-on à agiter le liquide, cette coloration rouge réapparaît dans toute la masse liquide, pour ne persister qu'à la surface si le liquide est de nouveau laissé au repos. On peut faire apparaître cette coloration par l'agitation et la faire disparaître par le repos 15 ou 20 fois; finalement, le liquide devient d'un brun stable. Cette réaction permet de reconnaître, dans les tannins du commerce, des quantités variables d'acide gallique.

(*J. Ch. Ph.*, 1884, I, p. 195.)

### Principes amers.

*Amer de la gentiane* (V. § 156, p. 137).

Le véritable principe amer de la gentiane n'est pas identique avec le gentisin. Il est très soluble dans l'eau. Il n'est pas précipité de ses solutions par l'acétate neutre de plomb, mais par l'acétate basique additionné d'ammoniaque. On peut l'isoler en traitant le précipité lavé par un courant d'hydrogène sulfuré. Le chloroforme l'enlève facilement aux solutions aqueuses, tandis que la benzine ne fournit, dans les mêmes conditions, que des quantités faibles. Le chlorure ferrique ne le précipite pas.

Il est difficilement soluble dans l'éther. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec coloration rouge, et se dédouble au contact de l'acide dilué avec formation de glucose.

(Hlasiwetz et Habermann, *A. de Ch. et Ph.*, 1875, p. 62.)

*Amer du houblon* (V. § 156, p. 138).

Bungener est parvenu à extraire du lupulin une substance amère, cristalline insoluble dans l'eau. Il la prépare en débarrassant d'abord le lupulin des poussières grossières qui l'accompagnent et en le laissant déposer pendant vingt-quatre heures dans du pétrole léger. Après filtration et distillation, il reste un liquide brun foncé qui, évaporé entièrement à siccité, fournit une masse cristalline en refroidissant; ce dernier, évaporé entièrement à siccité se prend. Ces cristaux fondent à 92-93 degrés. Ils se dissolvent bien dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique cristallisable; moins aisément dans le pétrole froid; ils sont insolubles dans l'eau. Leur formule est représentée par $C^{25}H^{35}O^4$.

(*J. Ch. Ph.*, 1885, p. 616.)

D'après des expériences récentes de Peter Griess et Harrow, le principe amer du houblon serait constitué par une combinaison de choline avec la résine. Mais les propriétés indiquées par les auteurs ne concordent pas avec celles de Bungener, le composé étant très soluble dans l'eau, même froide, insoluble dans l'alcool et cristallisant sous forme de tables orangées.

(*J. Ch. Ph.*, 1885, XII, p. 117.)

*Limonine* (V. § 156, p. 138).

La limonine a été envisagée par Schmidt comme identique avec la colombine; néanmoins, la composition élémentaire de ces deux principes témoigne en faveur de leur différence.

La *limonine*, $C^{26}H^{30}O^{8}$, se précipite sous forme de magnifiques lames incolores et brillantes, fusibles à 275 degrés; tandis que la *colombine* a pour formule $C^{21}H^{22}O^{7}$ et fond déjà à 182 degrés.

(Paterno et Oglialoro, *Journ. Ph. Ch.*, 1879, II, p. 81.)

*Cotoïne* et *paracotoïne* (V. § 156, p. 138).

La *cotoïne*, extraite de l'écorce de coto vrai, a pour formule $C^{22}H^{18}O^{6}$. La *paracotoïne*, qui provient de l'écorce de paracoto, originaire des bords du Mapiri, en Bolivie, répond à la composition $C^{19}H^{12}O^{6}$.

Indépendamment de cette substance, l'écorce de paracoto renferme encore de l'oxyleucotine $C^{21}H^{20}O^{7}$, de la leucotine ou leucotoïne $C^{21}H^{20}O^{6}$ ($C^{34}H^{32}O^{10}$ Merck) et de l'hydrocotoïne $C^{22}H^{20}O^{6}$.

(*Fortsch. f. Pharm.* 1879, p. 35.)

*Quassine* (V. § 156, p. 139).

MM. Oliveri et Denero ont obtenu de la quassine cristallisée en opérant sur 10 kilogrammes de quassia, finement pulvérisé, traité par 45 kilogrammes d'eau bouillante. La liqueur, concentrée à une douce chaleur, a été précipitée après refroidissement par le tannin. Le précipité, recueilli et lavé, mélangé de carbonate de plomb et desséché à 100 degrés, a été épuisé par l'alcool bouillant. Le liquide distillé, puis soumis au repos, dépose de la quassine, souillée par des matières résineuses; on la purifie par des cristallisations répétées.

Ainsi préparée, la quassine est très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, mais peu soluble dans l'éther. Elle est fusible à 210-211 degrés. La solution aqueuse jaunit à l'air; elle dévie à droite le plan de la lumière polarisée. Sa saveur est très amère; elle réduit la liqueur de Barreswil. Les résultats de l'analyse s'accordent avec la formule $C^{32}H^{34}O^{10}$, qui diffère de celle de Wiggers $C^{10}H^{12}O^{5}$ et celle de Christensen $C^{37}H^{42}O^{9}$.

Chauffée avec de l'acide sulfurique dilué, elle se transforme en quasside, en perdant une molécule d'eau, sans qu'il se forme de glycose. La quasside est amère, blanche, amorphe. Elle fond à 192-194 degrés. Elle se transforme en quassine si on la fait bouillir avec de l'alcool dilué et cristallise par refroidissement. La quasside prend naissance quand on fait bouillir la quassine avec de l'anhydride acétique.

L'acide azotique agit sur une solution acétique de quassine, en donnant un dérivé nitré que l'eau précipite.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique dans des tubes scellés, la quassine donne naissance à un produit résineux, à un composé cristallisable et à du chlorure de méthyle.

Le composé cristallin (acide quassique) $C^{14}H^{19}O^3COOH$ ou $C^{28}H^{38}O^6(COOH)^2$ est moins soluble dans l'alcool que la quassine. Il est fusible à 245 degrés. Il réduit la solution cupro-potassique et le nitrate d'argent à froid. Il semble dû à la réaction :

$$C^{32}H^{44}O^{10} + 2HCl = C^{28}H^{38}O^6(COOH)^2 + 2CH^3Cl$$

qui indique que la quassine est un sel éthéré de l'acide quassique.

(*J. Ch. Ph.*, 1885, p. 445.)

*Calycine* (V. § 157, p. 141).

Principe cristallisable, contenu dans les champignons du chêne, du bouleau et du pin. On l'extrait à l'aide de la ligroïne bouillante.

La calycine se présente sous forme de prismes, volatilisables entièrement sans altération. Sa composition est représentée par la formule $C^{18}H^{12}O^5$. Elle se dédouble sous l'influence des alcalis bouillants, et donne naissance à de l'acide oxalique et de l'acide *a* — toluique, d'après l'équation

$$C^{18}H^{12}O^5 + 3H^2O = 2C^8H^8O^2 + C^2H^2O^4.$$

(*Fort. f. Pharm.*, 1882, p. 63.)

### ACIDES TANNIQUES.

*Acide filicitannique* (V. § 165, p. 150).

Le produit qui a servi à l'étude de ce principe tannique avait été préparé de la manière suivante : l'extrait aqueux de fougère mâle, débarrassé par l'éther d'une matière résineuse brunâtre, a été redissout dans l'eau et précipité par l'acétate de plomb. Les premiers dépôts, très colorés, ont été mis à part et l'on ne s'est servi que des derniers, d'un jaune pâle. Le précipité, bien lavé, a été décomposé au sein de l'eau par un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfurique étendu transforme l'acide filicitannique, ainsi obtenu, en glucose et rouge filicique $C^{26}H^{36}O^{12}$, analogue au rouge cinchonique.

D'autres chimistes prétendent avoir retiré de la fougère mâle deux acides tanniques : 1° l'*acide tannaspidique* et 2° l'*acide ptéritannique*, mais qui ne sont probablement que des mélanges ou des modifications d'un même principe à diverses époques de la végétation.

(*Ann. d. Chem. u. Ph.*, t. CXLII, p. 276.)

*Tannin de l'euphorbia pilulifera* (V. § 165, p. 151).

Le principe extrait de cette plante est soluble, en toutes proportions, dans l'eau

et l'alcool absolu, insoluble ou très peu soluble dans l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine et le sulfure de carbone.

La solution aqueuse, rouge brun, rougit le tournesol et donne avec les sels de fer une coloration violette presque noire.

(*J. Ch. Pharm.*, 1885, p. 337.)

GLUCOSIDES DIVERS.

*Digitaline, digitaléine et digitine* (V. § 133, p. 134).

Pour séparer l'un de l'autre ces trois principes, on épuise par l'eau la plante grossièrement pulvérisée. Les liqueurs sont décolorées au noir animal, puis précipitées par l'acétate de plomb. On filtre, et l'on ajoute au liquide filtré une solution de 12 parties d'acétate basique de plomb et de 1 partie d'ammoniaque, aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Ce dernier contient les glucosides; bien lavé, et mis en suspension dans l'eau, il est décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb précipité est mélangé de digitaline et de digitine, qui tous deux sont très peu solubles dans l'eau, tandis que la digitaline seule se dissout.

Pour séparer les deux premiers, on traite le résidu plombique, préalablement desséché, par du chloroforme, qui dissout la digitaline et l'abandonne cristallisée et plus tard par l'alcool qui dissout la digitine. L'évaporation de l'alcool fournit alors la digitine d'une grande pureté.

(*J. C. Ph.*, 1884, I, p. 498.)

*Boldine* (V. § 167, p. 154).

Indépendamment d'une très minime quantité d'alcaloïde (0,0025 p. 100), auquel Bourgoin et Verne ont donné le nom de boldine, contenu dans les feuilles de boldo, on trouve dans cette matière un glucoside dont M. Chapotaut a commencé l'étude chimique.

Après traitement des feuilles par l'alcool bouillant et évaporation du liquide alcoolique, l'auteur reprend le résidu par de l'eau légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique pour éliminer complètement l'alcaloïde. La solution débarrassée de la plus grande partie de matières mucilagineuses est agitée avec de l'éther et du chloroforme. L'évaporation de ce véhicule fournit un corps sirupeux, transparent, de couleur ambrée, dont l'odeur et la saveur sont aromatiques.

1 kilogramme de feuilles fournit 3 grammes de glucoside.

Sa composition répond à la formule $C^{30}H^{52}O^8$.

L'acide chlorhydrique, étendu bouillant, le décompose en glucose, chlorure de méthyle, et un composé soluble dans l'alcool et la benzine, insoluble dans l'eau, sirupeux, représenté par $C^{19}H^{28}O^3$.

(*J. Ch. Ph.*, 1884, II, p. 221.)

*Esculine* (V. § 167, p. 156).

L'hypochlorite de soude, acidifié par l'acide sulfurique, donne avec l'esculine une coloration très belle, permettant de caractériser ce glucoside.

On commence par ajouter à la substance quatre gouttes d'acide sulfurique; la liqueur peu colorée qui résulte de ce mélange est additionnée peu à peu, en agitant, de solution d'hypochlorite de soude. Il se développe alors une coloration d'un violet intense, disparaissant peu à peu et totalement au bout de une heure environ. En opérant d'une manière inverse, on n'obtient pas la coloration indiquée.

(Raby. *J. Ch. Ph.*, 1884, I, p. 403.)

*Loganine* (V. § 167, p. 156).

Les semences de noix vomique sont mélangées à une pulpe qui n'a guère été examinée chimiquement. Hanbury y a reconnu la présence de la strychnine. Cette pulpe desséchée a été traitée à chaud dans un percolateur par un mélange de 100 parties de chloroforme et 25 parties d'alcool. Pendant son refroidissement, le liquide dépose des cristaux. Ceux-ci sont redissous dans l'alcool et la solution abandonnée à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi des cristaux prismatiques presque incolores, non azotés, fusibles à une température élevée, ne laissant pas de cendres quand on les brûle.

Après diverses cristallisations répétées dans l'alcool, les cristaux devenus incolores ont donné à l'analyse élémentaire les nombres qui s'accordent avec la formule $C^{25}H^{34}O^{14}$. On a donné à ce composé défini le nom de *loganine*.

Ces cristaux ne perdent pas d'eau quand on les chauffe entre 100 et 180 degrés. Ils se liquéfient vers 215 degrés, mais, dans un tube capillaire, on observe déjà leur ramollissement vers 200 degrés.

La loganine se dissout bien dans l'eau et l'alcool; elle est moins soluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Ses solutions ne sont pas précipitables par les réactifs qui précipitent les alcaloïdes, ni par l'acétate de plomb, ni par l'azotate d'argent. Elles ne sont pas altérées par le chlorure ferrique, ni par l'acide azotique.

L'acide sulfurique colore la loganine en rouge.

La liqueur cupropotassique n'est pas réduite par elle; mais elle révèle la présence de glucose quand on chauffe préalablement la loganine avec un acide dilué. La loganine constitue donc un glucoside et la substance qui provient de son dédoublement a été désignée du nom de *loganétine*.

Cette dernière se colore en rouge par l'acide sulfurique comme la loganine. Elle se dissout dans l'eau et l'alcool, mais moins bien dans le chloroforme et dans l'alcool.

(*J. Ch. et Pharm.*, 11, p. 276.)

*Naringine* (V. § 167, p. 157).

Glucoside amer contenu dans le *citrus decumana;* se présente sous forme de prismes rhomboïdaux obliques, soluble dans 300 parties d'eau froide, très soluble dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique cristallisable, insoluble dans le chloroforme, l'éther, les huiles essentielles et la benzine. Lévogyre $(\alpha)j = 64{,}57$. Soluble dans les alcalis avec coloration jaune; précipitable de ces solutions, sous forme cristalline, après addition d'un acide.

Fusible à 170 degrés. Se colore en rouge brun au contact du chlorure ferrique

et en rouge vif, comme l'hespéridine, par l'acide sulfurique concentré. Sa composition répond à la formule $C^{23}H^{26}O^{12} + 4 H^2 O$.

(*Fortsch. f. Pharm.*, 1879, p. 198.)

*Crocine* (V. § 167, p. 158).

Le safran contiendrait, indépendamment de son principe colorant, *crocine* ou *polycroïte*, un deuxième glucoside, la *picrocrocine*.

*Crocétine.* Le dédoublement du principe colorant s'effectuerait sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{44}H^{70}O^{28}}_{\text{Crocine}} + 7 H^2O = \underbrace{C^{34}H^{46}O^2}_{\text{Crocétine}} + \underbrace{2 C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}$$

La crocétine se précipite sous forme de flocons jaunes qui fournissent une poudre rouge après dessiccation. Elle est presque insoluble dans l'eau pure, mais l'addition d'une petite quantité d'alcool la rend soluble. Les acides la précipitent de ses dissolutions en flocons orangés. Elle se dissout aisément dans l'alcool. Une solution alcoolique donne un précipité d'un rouge vif par l'acétate de plomb, ainsi qu'avec les eaux de chaux et de baryte. L'acide sulfurique la colore en bleu; l'acide chlorhydrique en jaune.

*Crocose.* Ce sucre se présente sous forme de cristaux rhombiques; sa saveur est douce; il est dextrogyre. Son pouvoir réducteur sur la liqueur de Barreswil est égal à la moitié de celui de la dextrose.

*Picrocrocine.* Ce deuxième glucoside du safran se dépose sous forme d'aiguilles incolores prismatiques, au bout d'un long temps, de sa solution éthérée. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool, moins bien dans le chloroforme. Sa saveur est amère, et très persistante.

La picrocrocine se décompose en présence de l'acide chlorhydrique comme l'indique l'équation ci-dessous :

$$\underbrace{C^{38}H^{66}O^{17}}_{\text{Picrocrocine}} + H^2O = \underbrace{3 C^6H^{12}O^6}_{\text{Sucre}} + \underbrace{2 C^{10}H^{16}}_{\text{Essence.}}$$

Le térébène résultant de ce dédoublement est identique à celui que l'on obtient en distillant le safran à la vapeur d'eau dans un courant d'acide carbonique.

(*J. Ch. Ph.*, 5e s., XII, p. 20.)

*Glycyrrhizine* (V. § 167, p. 158).

Elle existe en grande quantité dans les rhizomes de plantes fort éloignées des légumineuses, notamment dans le polypodium vulgare (polypode de Chine), sorte de fougère très répandue aux environs de Paris, de Brest, et dans les Vosges.

On la trouve aussi dans le polypodium semipennatifidum, qui croît dans les Andes entre 2,000 et 3,000 mètres d'altitude.

(*J. de Ch. et Ph.*, 1885, p. 581.)

*Uréchitoxine, uréchitoxétine, uréchitine* (V. § 167, p. 161).

L'*urechites suberceta* on l'*echites neriandra* est une plante toxique très commune à la Jamaïque. On croit qu'elle sert à des empoisonnements criminels.

En précipitant la solution aqueuse de l'extrait alcoolique de cette plante par de l'acétate plombique, on retire des liquides de filtration un principe cristallisable d'une amertume excessive, perceptible encore dans une dilution de 1/100,000.

Cette substance très toxique, désignée par Bowrey (*Journ. of. Ch. Soc.*, 1878) sous le nom d'*uréchitoxine*, constitue un glucoside cristallisable qui répond à la formule $C^{13}H^{20}O^{5}$. Elle fond vers 175 degrés. Les eaux mères dans lesquelles se sont déposés les cristaux renferment une certaine quantité d'uréchitoxine amorphe. L'acide chlorhydrique à chaud la dédouble en donnant naissance à de l'*uréchitoxétine* $C^{44}H^{58}O^{6}$.

Enfin la même plante, soumise à une dessiccation prolongée, fournit, après traitement par l'alcool, un autre composé auquel l'auteur a donné le nom de *uréchitine*, et qui diffère du premier tant par ses propriétés chimiques et physiques, que par sa composition élémentaire.

(*J. Pharm. Ch.*, 1878, II, p. 426.)

*Vincétoxine* (V. § 167, p. 161).

La vincétoxine est un glucoside qui se trouve sous deux modifications, l'une soluble, l'autre insoluble, dans la racine d'*asclepias vincetoxicum* (dompte-vénin).

Pour l'extraire, on mélange à la poudre grossière de la racine un lait de chaux 1 p. 100, afin d'éliminer les matières albuminoïdes, puis on opère la lixiviation avec de l'eau froide. On sature de chlorure de sodium les liqueurs obtenues, puis le précipité qui s'est formé est recueilli, lavé à l'eau salée, séché à 100 degrés et repris par le chloroforme.

La solution chloroformique traitée par le charbon est distillée et, au résidu dissous dans son poids d'alcool, on ajoute de l'éther tant que la liqueur précipite, puis on agite le tout avec son demi-volume d'eau distillée. Les deux couches de liquide étant séparées avec soin, l'inférieure évaporée à siccité, donne la *vincétoxine soluble dans l'eau.* Quant à la solution éthérée, on l'agite avec de l'eau qui en enlève un acide résineux, puis avec de l'acide sulfurique qui s'empare des traces d'un alcaloïde. Après une nouvelle saturation, on distille et l'on dessèche le résidu à 100 degrés. Il constitue la *vincétoxine insoluble dans l'eau.*

Ces deux modifications correspondent à la même formule $C^{16}H^{12}O^{6}$.

La *vincétoxine soluble* se présente sous forme d'une poudre légèrement jaunâtre. Elle est incristallisable, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, mais insoluble dans l'éther. Sa saveur est légèrement sucrée et amère. Elle est fixe et se décompose à 130 degrés. Elle dévie à gauche la lumière polarisée $(\alpha)j = -50°$.

La *vincétoxine insoluble* est également incristallisable et légèrement jaunâtre. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle est insoluble dans l'eau, mais s'y dissout cependant quand on y ajoute de la

vincétoxine soluble, son véritable dissolvant. Elle fond à 59 degrés. Elle possède le même pouvoir rotatoire que la première.

La vincétoxine est neutre. Elle précipite par le tannin et l'acétate de plomb ammoniacal. Elle ne réduit la liqueur de Barreswil qu'après avoir été chauffée au contact des acides faibles.

La glycose qui en provient est inactive, incristallisable et non fermentescible.

La vincétoxine soluble précipite à froid par les alcalis concentrés (l'ammoniaque exceptée), de même que par le chlorure de sodium, l'acétate de potasse, les sulfates de magnésie, de cuivre et de fer. Les acides ne la précipitent pas.

La vincétoxine insoluble est précipitée par les mêmes sels que la précédente, et en outre par d'autres qui ne précipitent pas celle-ci, comme le perchlorure de fer, l'acétate de plomb, le phosphate de soude, les bromures de potassium et de sodium, et en outre par les acides sulfurique et phosphorique étendus.

Elle est précipitée enfin par l'iodure ioduré de potassium et l'iodure double de mercure et de potassium, réactifs généraux des alcaloïdes, sans pour cela rentrer dans la classe de ces composés (Tanret).

(*J. Ch. Ph.*, 1885, I, p. 210.)

*Lupinine* (V. § 168, p. 161).

Schulze et Barbieri ont isolé de la partie herbacée du *lupinus luteus* un principe à fonction glucosidique, auquel ils donnent le nom de lupinine.

Après traitement de la partie sèche par l'alcool bouillant à 50 p. 100, évaporation du liquide et épuisement par l'eau, les auteurs ajoutent à la solution de l'acétate de plomb. Ils retirent du précipité plombique, préalablement lavé, mis en suspension dans l'eau, après y avoir fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, une substance parfaitement cristallisable dont la composition est représentée par $C^{29}H^{32}O^{16}$.

Les acides dilués la dédoublent en un composé nouveau et en glycose.

La *lupigénine* résultant de ce dédoublement est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau froide ou chaude, et prend naissance, d'après les auteurs, d'après l'équation :

$$C^{29}H^{30}O^{16} + 2H^2O = C^{17}H^{12}O^6 + 2C^6H^{12}O^6.$$

L'acide sulfurique, concentré et froid, la dissout en se colorant en jaune. L'acide azotique, ajouté à la liqueur, lui donne une teinte rouge brun. Elle se dissout dans l'ammoniaque avec coloration jaune. Cette solution évaporée donne des aiguilles de couleur citron, qui constituent une combinaison ammoniacale de la lupigénine.

(*J. Ph. Ch.*, 1879, II, p. 196.)

ALCALOÏDES.

*Caractères différentiels de la vératrine et de la colchicine* (V. § 174, p. 166-168).

| RÉACTIFS. | VÉRATRINE. | COLCHICINE. |
| --- | --- | --- |
| Acide chlorhydrique. | Coloration vert-pomme, puis jaune et enfin rouge-sang. Si l'on chauffe, cette coloration persiste pendant plusieurs mois sans changer. | Vert à peine sensible. |
| Acide sulfurique. | Jaune, rose, rouge-sang. Le liquide devient fluorescent et présente une teinte verte non persistante. Cette dichroïcité persiste jusqu'à ce que la solution ait pris une teinte rouge-sang. | Vert-pomme à peine sensible. |
| Acide azotique. | Coloration à peine rosée. Si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme un précipité sang caillé soluble dans l'acide azotique : le liquide devient presque incolore. | Coloration vert d'abord, qui passe au cramoisi, puis au pourpre fugace. Après cinq minutes, le liquide est jaune-citron. |

Ces réactions ne s'accordent pas entièrement avec celles qui sont consignées sur le tableau, p. 166, et semblent indiquer que les produits examinés par les différents auteurs n'étaient pas identiques.

(*J. Ch. Ph.*, 1885, p. 373.)

*Codéine* (V. § 174, p. 166).

A la codéine placée dans un verre de montre, on ajoute deux gouttes de la solution usuelle d'hypochlorite de soude, on délaye l'alcaloïde et l'on ajoute 4 gouttes d'acide sulfurique concentré; après mélange, au moyen d'une baguette de verre, il se produit une superbe coloration d'un bleu céleste et persistante (Raby).

(*J. Ch. Ph.*, 1884, I, p. 402.)

*Pilocarpine et pilocarpidine* (V. § 175, p. 172).

La pilocarpidine, premier alcaloïde extrait des feuilles de jaborandi, se transforme en jaborine.

En opérant sur des quantités considérables de matière, M. Merck a extrait récemment, des eaux mères de la préparation de la pilocarpine, un nouvel alcaloïde, la *pilocarpidine* $C^{10}H^{14}N^2O^2$ (Harnack), qui jouit de la propriété de donner, avec l'acide azotique, un sel parfaitement cristallisé, le nitrate de pilocarpidine, qui se présente sous forme de cristaux volumineux. La pilocarpidine se décompose en donnant naissance à de la *jaborandine* $C^{10}H^{12}N^2O^3$ (Harnack).

*Anthocercine* (V. § 189, p. 186).

L'anthocercine est un liquide huileux jaune, plus dense que l'eau, à saveur amère, d'une odeur désagréable, à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il bleuit franchement le tournesol.

Sa solution sulfurique est jaune brun ; elle devient violette par l'addition de permanganate de potasse.

L'acide chlorhydrique concentré et l'acide azotique lui communiquent une coloration jaune paille.

La substance, nouvelle base organique, précipite par tous les réactifs des alcaloïdes.

On la retire d'une solanée, l'*anthocercis viscosa*, originaire de l'Australie. Pour l'obtenir, on traite la solution aqueuse, provenant de l'extrait alcoolique, par de l'ammoniaque et l'on agite le liquide avec de l'éther. Le rendement est inférieur à 1 p. 100 du poids de la plante sèche.

(*J. Pharm. Ch.*, 1879, II, p. 297.)

*Avénine* (V. § 189, p. 186).

Nouvel alcaloïde extrait de l'avoine, se présente sous forme de poudre brune à odeur aromatique.

(Merck, sept. 1885.)

*Cocaïne* (V. § 189, p. 187).

Castaing, de New-York, emploie le procédé opératoire suivant pour obtenir l'alcaloïde. Il traite la feuille de coca par huit fois son poids d'eau bouillante, et jette le mélange dans le percolateur. Il laisse écouler et verse ensuite sur les feuilles huit fois leur poids d'alcool à 85 p. 100. Il mélange les deux liqueurs, précipite par l'acétate de plomb et enlève l'excès à l'aide du sulfate de sodium. Il évapore doucement le liquide jusqu'à consistance sirupeuse. Il reprend par l'eau pour laisser indissoutes les matières résineuses et précipite par le carbonate de sodium.

Le précipité est épuisé par l'éther. Le liquide éthéré évaporé fournit de la cocaïne impure. Pour lui enlever à la fois la matière colorante et son odeur désagréable, on la traite par de l'alcool froid. La cocaïne, ainsi purifiée, se présente sous forme de prismes transparents, inodores, de saveur amère, solubles dans 700 parties d'eau froide, plus solubles dans l'alcool et entièrement solubles dans l'éther.

*Benzoylecgonine* (V. § 189, p. 178).

Produit accessoire retiré des eaux mères de la préparation de cocaïne; il correspond à la formule $C^{26}H^{19}N,O^{4}$ ou $C^{9}H^{14}NO^{3}-C^{7}H^{5}O$.

(Merck, sept. 1885.)

*Superbine* (V. § 189, p. 192).

Les racines de *gloriosa superba*, plante indienne de la famille des liliacées, lorsqu'on les recueille avant la floraison, sont fortement colorées en jaune. Elles renferment un principe amer, très toxique, qui s'obtient de la manière suivante. Traitement de l'extrait alcoolique par de l'eau acidulée, neutralisation par du carbonate de soude, filtration, addition d'acide sulfurique et précipitation par le tannin. Décomposition du précipité tannique par la chaux et épuisement par l'alcool.

(*Ber. d. d. Ch. G.*, t. XIV, p. 111.)

GLUCOSES ET SACCHAROSES.

*Mélitose* (V. § 206, p. 206).

Ritthausen a extrait une certaine quantité de ce sucre des semences de coton. Les tourteaux sont traités par de l'alcool D = 0,848; l'extrait concentré dépose des masses cristallines qu'on lave à l'alcool à 80 p. 100 froid, et qu'on dissout à chaud dans l'alcool à 70 degrés; la liqueur soumise à l'action du noir animal, puis abandonnée au repos pendant 3 à 5 jours, dépose des touffes de cristaux en aiguilles; le produit brut rend 3 p. 100 de cristaux.

(*J. Ch. et Ph.*, 1885, XI, p. 669.)

*Perséite* (V. § 212, p. 210).

La perséite constitue un principe sucré, analogue à la mannite, que M. Avequin avait retiré le premier de la graine de l'avocatier (laurus persea), mais sans en préciser la nature. Melsens, plus tard, en l'analysant, lui trouva la même composition élémentaire que la mannite; tout récemment, MM. Muntz et Marcano ont étudié ses propriétés.

On la prépare facilement en traitant la graine broyée par de l'alcool bouillant ou par de l'eau, contenant un peu de sous-acétate de plomb. Elle cristallise rapidement et peut être obtenue à l'état de pureté par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Son point de fusion est entre 183°,5 et 184°. Il est donc très différent de celui de la mannite (162°) et identique avec celui de la dulcite (183°,5).

Elle est très soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins dans l'eau froide (6 p. 100 à 15°).

Par la concentration ou par le refroidissement d'une solution chaude, elle se dépose sous forme d'une masse farineuse qui se prend en mamelons durs par la dessiccation.

Sa solubilité dans l'alcool froid est très faible; elle augmente avec la température; une solution saturée à l'ébullition abandonne par le refroidissement la perséite sous forme d'aiguilles d'une ténuité extrême, qui forment une masse volumineuse.

Elle n'a pas d'action sur la lumière polarisée. Mais l'addition de borax à la solution détermine une déviation assez sensible à droite.

L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique, sans donner de l'acide mucique, ce qui la distingue de la dulcite, avec laquelle son point de fusion pourrait la faire confondre.

Traitée par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, elle donne naissance à un composé trinitré qui détone avec violence par le choc. La nitroperséine est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose en masse volumineuse.

La perséite, chauffée vers 250 degrés, dégage de l'eau, sans se colorer fortement, et se transforme partiellement en un corps analogue à la mannitane.

La proportion de perséite contenue dans la graine, à divers états de maturité, varie de 6 à 8 p. 100 de la matière sèche. Le péricarpe charnu et huileux en contient dans les mêmes conditions de 1,8 à 6,3 p. 100. Les feuilles du laurus persea en ont donné près de 2 p. 100.

(*C. R. Ac. Sc.*, 1884, XCIX, p. 38.)

*Gentianose* (V. § 213, p. 211).

Matière faiblement sucrée; se présente sous forme de cristaux tabulaires, est fusible à 210 degrés et immédatement fermentescible au contact de la levure de bière. Elle brunit comme le sucre de canne après addition d'acide sulfurique. Elle ne réduit pas la liqueur de Barreswil. Elle dévie à gauche la lumière polarisée; mais sous l'influence de l'acide sulfurique très étendu, à chaud, elle subit l'inversion.

On l'obtient en ajoutant au suc de la racine fraîche de gentiana lutea les 2/3 de son volume d'alcool à 95 p. 100. Le précipité qui se forme immédiatement contient des matières albuminoïdes et une gomme qui dévie à gauche le plan de la lumière polarisée. L'addition d'éther à la solution alcoolique filtrée amène d'abord la précipitation d'une certaine quantité de gomme, mais les dernieres parties d'éther n'en précipitent plus.

La portion sirupeuse, précipitée par l'éther, puis soumise à l'alcool à 95 p. 100 bouillant, fournit un liquide qui abandonne, au bout d'un long temps, des masses sphériques cristallines que l'on purifie par cristallisations successives dans l'alcool.

(*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1882, p. 435.)

## ACIDES.

*Acide tartrique et citrique* (V. § 218, p. 213).

Pour rechercher l'acide tartrique dans l'acide citrique, on peut, d'après Vulpius, dissoudre 0$^{gr}$,50 d'acide citrique suspect dans 10$^{cc}$ d'eau distillée et verser lentement 5 gouttes de cette solution dans 15 grammes d'eau de chaux. Si l'acide citrique ne renferme que des traces d'acide tartrique, il se produit, au bout d'un certain temps, un trouble net qui augmente après addition d'une plus grande quantité de la liqueur acide qu'on a soin d'agiter; on peut reconnaître de cette manière 1 p. 100 d'acide tartrique.

On peut encore arriver au même résultat, en opérant comme suit : mettre 1 gramme d'acide citrique broyé avec 10 grammes d'acide sulfurique pur, incolore, dans un tube à essai bien sec; ce tube est maintenu, au bain-marie, à une température voisine de l'ébullition pendant une heure. L'acide se dissout en donnant un dégagement de gaz et de mousse; le liquide devient jaune citron. Si l'acide est pur, cette coloration ne change pas, même après une heure, tandis qu'avec 0,5 p. 100 d'acide tartrique comme impureté, la coloration du mélange est brune après 30 minutes de chauffe et rouge brun au bout d'une heure.

(*J. Ch. Ph.*, 1884, II, p. 275.)

## FERMENTS.

### Ferments solubles (Voir § 230, p. 222).

**1.** Le *Withania coagulans* est un arbuste appartenant à la famille des solanées, dont la graine contient un ferment qui jouit des mêmes propriétés que la présure.

Sheridan Lea en extrait le ferment par l'eau ou par des solutions à 5 p. 100 de chlorure de sodium, à 2 p. 100 d'acide chlorhydrique, ou à 3 p. 100 de carbonate de sodium.

Le principe coagulant est soluble dans la glycérine et précipitable par l'alcool; il peut être redissout sans perdre ses propriétés.

Lorsqu'il s'agit de préparer un extrait inaltérable, il suffit d'élever la proportion de chlorure sodique de deux à trois fois la quantité indiquée ci-dessus et d'ajouter 4 p. 100 d'alcool.

**2.** Pour convertir l'amidon en sucre, on emploie au Japon une substance appelée *kôji*. Elle se prépare avec du riz passé à la vapeur sur lequel on répand les spores d'un champignon mélangé au grain et qu'on laisse se développer à la surface. Cette transformation est accompagnée d'un grand dégagement de calorique; le riz subit une perte de 4 p. 100 calculée sur la substance desséchée à 100 degrés.

La portion soluble du *kôji* a des propriétés analogues à celles de l'extrait de malt. Elle constitue donc un véritable ferment diastasique qui intervertit rapidement le sucre de canne et l'hydrate de maltose en dextrine, liquéfie l'empois d'amidon et donne finalement de la dextrose et de la dextrine. Le principal effet du développement du champignon consiste dans le passage de l'état insoluble à l'état soluble des matières albuminoïdes préexistantes dans le riz (Atkinson).

(*J. de Ch. et Ph.*, 1882, p. 157.)

## COMPOSÉS AMIDÉS.

*Acide sclérotique* (V. § 242, p. 230).

Pour obtenir cet acide, qui constitue, d'après *Podwizsotzky*, l'élément actif du seigle ergoté, on mélange 400 grammes de poudre d'ergot de seigle avec un litre d'eau distillée et 60 grammes d'acide sulfurique (1 : 7); on chauffe ce mélange pendant trois ou quatre heures, on exprime; on traite le résidu par 500 grammes d'eau et après deux heures on presse de nouveau. On mélange les deux liquides et l'on précipite par de l'acétate neutre de plomb.

On chauffe au bain-marie la liqueur avec le précipité contenant l'érythrosclérotine et l'on enlève le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré; on filtre et l'on concentre le liquide au bain-marie. On ajoute au résidu 1 1/2 litre d'alcool

absolu, on agite vivement pour déterminer la précipitation de l'acide sclérotique. On décante l'alcool pour le remplacer par de l'alcool absolu et l'on triture pour obtenir un produit qui présente finalement l'aspect de la gomme arabique.

(*J. Ch. et Ph.*, 1884, 1, p. 43.)

### MATIÈRES CELLULOSIQUES ET LEURS CONGÉNÈRES.

*Cutose* (V. § 246, p. 235).

La cutose recouvre et protège les organes aériens des végétaux ; on la trouve souvent aussi dans les parties fibreuses des plantes.

Elle est la plus intéressante de toutes les substances qui constituent le squelette des végétaux : elle se rapproche beaucoup des corps gras par ses propriétés et sa composition, mais s'en éloigne cependant par un certain nombre de caractères.

L'épiderme des feuilles est en partie constitué par la cutose ; lorsqu'on fait macérer les feuilles dans l'eau, à une température de 30 à 35 degrés, le parenchyme s'altère et, au bout de quelques jours, il est possible de séparer, d'une part, les fibres et les vaisseaux qui constituent en quelque sorte la charpente de la feuille et, de l'autre, la membrane épidermique.

En traitant cette dernière par de l'alcool bouillant et ensuite par de l'éther, on lui enlève les corps gras et la résine. En la soumettant ensuite soit à l'action du réactif ammonio-cuprique, soit à celle de l'acide sulfurique trihydraté qui ne dissout que la cutose, on en élimine les substances cellulosiques.

La cutose ainsi préparée résiste à l'action des acides énergiques ; elle est insoluble dans les solutions étendues de potasse, de soude et d'ammoniaque ; les dissolvants neutres n'agissent pas sur elle, mais les agents d'oxydation et les liqueurs alcalines bouillantes la modifient complètement. L'acide nitrique fournit d'abord des composés résineux, puis de l'acide subérique. Les bases la transforment en deux acides nouveaux : l'un solide, appelé *stéarocutique ;* l'autre liquide ou acide *oléocutique*.

L'acide stéarocutique est blanc, fusible à 70 degrés, presque insoluble dans l'alcool et l'éther froids, à peine soluble dans l'alcool bouillant. Cette solution alcoolique se prend en gelée par le refroidissement. Il est soluble dans la benzine et l'acide acétique cristallisable.

L'acide oléocutique présente les caractères généraux des acides gras liquides.

Les deux acides engendrés par la cutose jouissent de la propriété de se combiner entre eux et forment un acide double qui se dépose par le refroidissement de la liqueur en petits mamelons jaunâtres.

Ils peuvent éprouver, dans certains cas, divers changements moléculaires ; une fois modifiés, ils acquièrent des propriétés nouvelles qui les rapprochent beaucoup de la cutose primitive. Traités par les alcalis caustiques, ils éprouvent également, comme la cutose, une sorte de saponification.

Cette transformation curieuse des deux acides dérivés de la cutose se produit sous l'influence de la chaleur et même par l'action de la lumière ; elle est réellement isomérique, car elle s'opère dans des tubes scellés et à l'abri de l'air.

La membrane cutosique peut donc être considérée comme ayant pour base principale une combinaison de l'acide stéarocutique et de l'acide oléocutique : seulement ces deux acides se trouvent, dans la cutose, sous des modifications isomériques qui les rendent insolubles dans l'alcool, dans l'éther et dans les dissolutions alcalines (Fremy et Urbain).

(*C. R. Ac. Sc.*, 1885, C, p. 19.)



FIN

# TABLE DES MATIÈRES



## INTRODUCTION



## MARCHE A SUIVRE DANS LA RECHERCHE DES PRINCIPES CONSTITUTIFS LES PLUS IMPORTANTS DES VÉGÉTAUX

### I. — OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES. DESSICCATION. DÉTERMINATION DES CENDRES.



### II. — RECHERCHE DES MATIÈRES SOLUBLES DANS L'ÉTHER DE PÉTROLE : HUILES ESSENTIELLES, CORPS GRAS, CIRE, ETC., ETC.



*Recherche des matières grasses.*



*Chlorophylle et alcaloïdes accidentellement mélangés à l'extrait contenant des corps gras.*

*Recherche des huiles essentielles.*



III. — RECHERCHE DES SUBSTANCES SOLUBLES DANS L'ÉTHER : RÉSINES ET LEURS CONGÉNÈRES.



IV. — RECHERCHE DES SUBSTANCES SOLUBLES DANS L'ALCOOL ABSOLU : RÉSINES, PRINCIPES AMERS, ALCALOÏDES, TANNINS, GLUCOSES, ETC., ETC.



*Recherche des tannins.*

*Recherches des glucoses et des saccharoses.*



*Recherche des matières albuminoïdes solubles dans l'eau des sels ammoniacaux et des nitrates.*



*Recherche de l'ammoniaque.*



*Recherche de l'inuline.*



VI. — RECHERCHE DES SUBSTANCES SOLUBLES DANS LA SOUDE CAUSTIQUE DILUÉE : ACIDE MÉTARABIQUE, MATIÈRES ALBUMINOÏDES, PHLOBAPHÈNES.



VII. — RECHERCHE DES PRINCIPES SOLUBLES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ÉTENDU : AMIDON, PARARABINE, OXALATE DE CHAUX, ETC., ETC.



VIII. — DÉTERMINATION DU LIGNEUX, DE LA CELLULOSE ET DE SES ISOMÈRES.

RÉSUMÉ.



## MÉTHODES SPÉCIALES DE DOSAGE DE CERTAINS PRINCIPES CONSTITUTIFS DES PLANTES.
## COMPLÉMENTS RELATIFS AUX ESSAIS PRÉLIMINAIRES

I. — CORPS GRAS ET PRINCIPES CONSTITUTIFS. — CHOLESTÉRINE, FILICINE, ETC., ETC.



II. — CHLOROPHYLLE ET SES CONGÉNÈRES.



III. — HUILES ESSENTIELLES, ACIDES VOLATILS.



IV. — RÉSINES, DÉRIVÉS DE L'ANTHRAQUINONE, PRINCIPES AMERS, ETC., ETC.

X. — PRINCIPES MUQUEUX ET PECTIQUES.



XI. — DEXTRINE, TRITICINE, SINISTRINE, LÉVULINE.



XII. — GLUCOSES ET SACCHAROSES.

XIII. — ACIDES.



XIV. — MATIÈRES ALBUMINOÏDES.



XV. — AMIDES. COMPOSÉS AMIDÉS.



XVI. — MATIÈRES AMYLACÉES ET GOMMEUSES. LICHÉNINE.



XVII. — MATIÈRE CELLULOSIQUE, LIGNINE ET CONGÉNÈRES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

# TABLE ALPHABÉTIQUE

## DES MATIÈRES

## B



## C

## K



## L



## M



## N

## O



## P



## Q

U



V



W



X



Z






FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE

PARIS. — IMP. C. MARPON ET E. FLAMMARION, RUE RACINE, 26.